

**REFLEXION, BEUGUNG UND SELEKTIVE ADSORPTION
VON WASSERSTOFF- UND DEUTERIUMATOMSTRAHLEN
AN DER (001)-SPALTFLÄCHE VON LiF**

von

Herwig Hoinkes

aus

Biellitz/Oberschlesien

1972 # 472



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548611_0073

**REFLEXION, BEUGUNG UND SELEKTIVE ADSORPTION
VON WASSERSTOFF- UND DEUTERIUMATOMSTRAHLEN
AN DER (001)-SPALTFLÄCHE VON LiF**

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt
von
Herwig Hoinkes
aus
Biellitz/Oberschlesien

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 12. Juli 1972

Dekan:	Prof. Dr. K. Jacobs
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. J. Christiansen
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. E. Mollwo

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	1
1. Einleitung und Aufgabenstellung	4
2. Beschreibung der Apparatur	7
2.1 Vakuumsystem und Strahlerzeugung	7
2.2 Streuflächenhalter und Winkeleinstellung	10
2.3 Detektor	13
3. LiF-Oberfläche und Streugeometrie	15
3.1 Präparation der LiF-Oberfläche	15
3.2 Diskussion der Oberflächenbeschaffenheit	16
3.3 Oberflächenparameter	19
3.4 Streugeometrie	20
4. Kurze theoretische Beschreibung der elastischen Streuung von thermischen Atomstrahlen an einer Kristalloberfläche	22
4.1 Grundlagen der Theorie	22
4.2 Freie Zustände, gespiegelter Strahl und gebeugte Strahlen	25
4.3 Gebundene Oberflächenzustände	27
4.4 Verteilung der gestreuten Intensitäten auf die verschiedenen Beugungsordnungen	29
5. Experimentelle Ergebnisse mit Diskussion	31
5.1 Beobachtete Beugung	31
5.2 Gespiegelt reflektierter Strahl	36
5.3 Abhängigkeit der Winkelverteilungen von der Oberflächentemperatur	43

	Seite
5.4 Gespiegelt reflektierte Intensität bei höheren Oberflächentemperaturen (Debye-Waller-Faktor)	48
5.5 Selektive Adsorption in der (1.0)-Beugungsordnung	55
5.6 Selektive Adsorption im gespiegelt reflektierten Strahl	62
5.7 Bindungsenergien der Oberflächenzustände und Form des Gas-Oberflächenpotentials	71

Anhang

A I Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung in Wasserstoff- und Deuteriumatomstrahlen nach dem Durchlaufen eines 4-Pol-Magnetfeldes	77
A II Streuung eines Wasserstoffatomstrahls an Glimmerspaltflächen	87
A II.1. Messungen bei 10^{-6} Torr Streukammerdruck	87
A II.2. Messungen in der endgültigen Streukammer bei $p_{SK} = 5 \cdot 10^{-9}$ Torr	90

Zusammenfassung

In einer Atomstrahlapparatur wurde atomarer Wasserstoff und atomares Deuterium an der (001)-Spaltfläche eines LiF-Kristalls gestreut und in der Einfallsebene die Winkelverteilung der gestreuten Atome untersucht.

Bei tiefer Streuflächentemperatur ($T_{SF} = 250$ K) werden ein intensiver gespiegelter Strahl und gut aufgelöste Beugungsmaxima der Ordnung $(\pm 1, 0)$ beobachtet. Die $(\pm 1, \pm 1)$ -Beugungsordnungen sind nur schwach angedeutet. Beugung höherer Ordnung konnte nicht nachgewiesen werden.

Der gespiegelte Strahl hat die gleiche Breite wie der einfallende Strahl und die Form der $(1, 0)$ -Beugungsverteilungen stimmt bei allen Einfallswinkeln gut überein mit der Form, die man für einen Strahl mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung berechnet. Die beste Anpassung liefert als Strahltemperatur für beide Gase $T_B = (290 \pm 10)$ K.

Die Intensität im gespiegelten Strahl nimmt mit wachsendem Einfallswinkel θ_i (gemessen vom Lot) zu und erreicht mit Wasserstoff bei $\theta_i = 70^\circ$ ein Maximum von 58 % der einfallenden Intensität I_0 . Mit Deuterium wurde ein Anstieg bis $\theta_i = 80^\circ$ gefunden. Die gespiegelte Intensität erreichte hier 62 % von I_0 .

Bei Erhöhung der Oberflächentemperatur beginnen die Beugungsmaxima zu verschwinden und die gespiegelte Intensität nimmt ab. Dafür erscheint eine den gespiegelten Strahl umgebende breite Verteilung, die durch inelastische Stöße zustande kommt. Ab $T_{SF} = 475$ K

kann die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität von Einfallswinkel und Oberflächentemperatur recht gut durch einen effektiven Debye-Waller-Faktor beschrieben werden.

Beim genauen Vermessen zeigen sich in den breiten Verteilungen der (1,0)-Beugungsordnung relativ gut aufgelöste Minima. Auch in der gespiegelten Intensität treten scharfe Minima auf, wenn durch Drehen der Streufläche um die Oberflächennormale der Winkel zwischen der Einfallsebene und der $\langle 110 \rangle$ -Kristallachse variiert wird. Diese Minima kommen zustande durch Übergänge in gebundene Oberflächenzustände und erlauben es, die Bindungsenergie dieser Zustände zu bestimmen.

Man findet drei Wasserstoffzustände mit den Bindungsenergien:

$$E_0 = -12,3 \pm 0,3 \text{ meV}, E_1 = -3,9 \pm 0,4 \text{ meV},$$

$$E_2 = -0,5 \pm 0,5 \text{ meV}$$

und vier Deuteriumzustände mit den Bindungsenergien

$$E_0 = -13,4 \pm 0,2 \text{ meV}, E_1 = -6,6 \pm 0,2 \text{ meV},$$

$$E_2 = -2,4 \pm 0,2 \text{ meV}, E_3 = -0,5 \pm 0,3 \text{ meV}.$$

Diese sieben Bindungsenergien können sehr gut durch die Energieniveaus in ein und demselben Morse-Potential $U(z) = D \{ \exp(-2\kappa z) - 2 \exp(-\kappa z) \}$ als Gas-Oberflächen-Potential reproduziert werden. Die Potentialparameter sind

$$D = 17,8 \text{ meV und } \kappa = 1,04 \text{ \AA}^{-1}$$

Die Atome H_1 und D_1 mit gleicher Elektronenhülle bilden also mit LiF auch das gleiche Gas-Oberflächen-Potential; in diesem Potential nehmen sie aber auf Grund der verschiedenen Masse verschiedene gebundene Zustände ein.

Ein Vergleich mit He zeigt, daß das anziehende Oberflächenpotential auch bei Wasserstoff allein durch van der Waals-Kräfte erklärt werden kann.

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Streuung von thermischen Atom- und Molekularstrahlen leichter Gase an Kristalloberflächen wurde erstmals um 1930 untersucht, um mit Hilfe der Beugung an dem Flächengitter der Kristalloberfläche die Welleneigenschaften der Atome zu bestätigen.

I. Estermann, R. Frisch und O. Stern¹⁻⁵ streuten He und H₂ an der (001)-Spaltfläche von Alkalihalogenidkristallen und beobachteten Beugung an dem ebenen quadratischen Punktgitter benachbarter Oberflächenionen gleicher Art. Die meisten Messungen wurden an LiF durchgeführt, da sich dabei die klarsten und intensivsten Beugungserscheinungen ergaben.

Estermann, Frisch und Stern (EFS) konnten in allen untersuchten Fällen die de-Broglie-Beziehung bestätigen.

Da sie bei ihren Untersuchungen meist Atomstrahlen mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung verwandten, erhielten sie als erste Beugungsordnung breite Winkelverteilungen. In diesen breiten Verteilungen beobachteten EFS Minima, wenn gewisse Bedingungen für den Einfallswinkel und den Beugungswinkel erfüllt waren. Daneben fanden sie auch Minima in der gespiegelt reflektierten Intensität (0. Beugungsordnung) wenn durch Drehen der Streufläche in ihrer Ebene die Orientierung der Kristallachsen relativ zur Einfallsebene variiert wurde.

Diese Minima wurden erstmals von J.E. Lennard-Jones und A.F. Devonshire⁶⁻⁸ durch selektive Adsorption erklärt, d.h. durch Übergänge der freien Teilchen in diskrete, gebundene Oberflächenzustände. In neuerer Zeit veröffentlichte A. Tsuchida⁹ Rechnungen zu den von EFS beobachteten

Minima und vor allem N. Cabrera et al.¹⁰ und F.O. Goodman¹¹ diskutierten die Übergänge in gebundene Oberflächenzustände ausführlich im Rahmen einer elastischen Streutheorie.

In kürzlich durchgeführten Untersuchungen zur Streuung von ^3He , ^4He , H_2 und D_2 konnten O'Keefe et al.¹²⁻¹⁴ die Ergebnisse von EFS bestätigen, sie zeigen aber auch durch Absolutmessungen der Intensität, daß die gespiegelten und gebeugten Intensitäten nicht nur von der Wellenlänge der gestreuten Teilchen, sondern auch von der Masse und anderen Parametern, z.B. bei Molekülen auch von den Rotationszuständen, abhängen.

Die einzigen Experimente zur Streuung von atomarem Wasserstoff an LiF und anderen Alkalihalogenidkristallen wurden (auch um 1930) von T.H. Johnson^{15,16} durchgeführt, der Beugungsfiguren mit Hilfe von Molybdänoxid-Platten nachwies. Er registrierte einen intensiven gespiegelten Strahl und relativ intensive Beugungsmaxima der Ordnung $(\pm 1, 0)$ und $(0, \pm 1)$. Die von Johnson angewandte Nachweismethode ist zwar geeignet, das Auftreten von Beugungsmaxima festzustellen, kann aber kaum verwendet werden, um absolute Intensitäten in den gebeugten Strahlen zu messen und auch nicht um Informationen über selektive Adsorption zu erhalten.

Mit Hilfe des ZnO-Kristalls als empfindlichem und selektivem Detektor für atomaren Wasserstoff¹⁷ sollte nun in dem hier beschriebenen Experiment auch die Streuung von atomarem Wasserstoff an LiF quantitativ untersucht werden. Hier war auch zu prüfen, wie sich die Intensität in gespiegelten und gebeugten Strahlen mit der Streuflächentemperatur verändert. Insbesondere sollte aber versucht werden, auch für den chemisch aktiveren atomaren Wasserstoff durch selektive Adsorption zustandekommende

Minima nachzuweisen, und so mittels gebundener Zustände Aussagen über das Oberflächenpotential H_1 -LiF zu erhalten.

Vergleichsmessungen mit atomarem Deuterium sollten dazu dienen, Massenabhängigkeiten in der Intensität der gebeugten Strahlen, vor allem aber bei den gebundenen Zuständen zu prüfen.

In ersten Messungen, die zum Test des Meßverfahrens durchgeführt wurden, wurde atomarer Wasserstoff an Glimmerspaltflächen gestreut. Die dabei erzielten Ergebnisse werden im Anhang beschrieben.

Ebenfalls im Anhang soll beschrieben werden, wie in Anwendung der Beugung an LiF die Geschwindigkeitsverteilung der Atomstrahlen geeigneter Wellenlänge gemessen werden kann. Es wurde speziell die Geschwindigkeitsverteilung in Wasserstoff- und Deuteriumatomstrahlen nach dem Durchlaufen des stark inhomogenen Feldes eines Quadrupol-Elektromagneten untersucht.

2. Beschreibung der Apparatur

2.1 Vakuumsystem und Strahlerzeugung

Die in diesem Experiment verwendete Atomstrahlapparatur soll anhand der in Fig. 1 gegebenen schematischen Darstellung beschrieben werden. Sie besteht aus drei nur durch Blendenöffnungen verbundenen Kammern, die jeweils durch eine Oeldiffusionspumpe (Leybold DI 500) gepumpt werden.

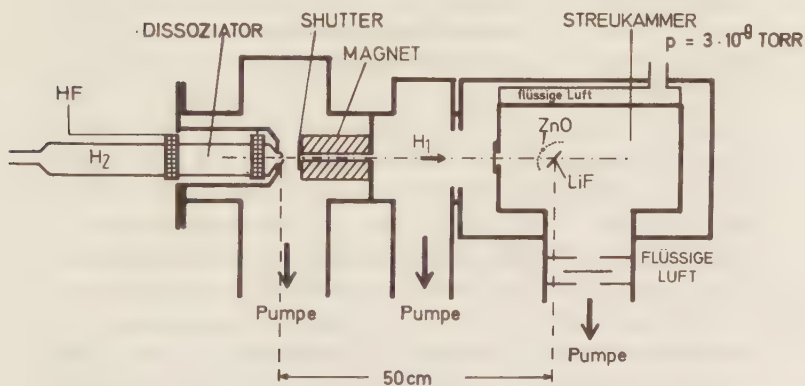


Fig. 1 Schematische Darstellung der Atomstrahlapparatur

Der erste Pumpraum dient der Strahlerzeugung. Der Wasserstoff wird in einem Rohr aus Pyrex-Glas mit Hilfe einer Hochfrequenzentladung dissoziiert. Bei einem Druck von 0,5 Torr im Entladungsrohr ist bei der gegebenen

Senderfrequenz von 20 MHz eine Leistung von etwa 250 Watt nötig, um einen Dissoziationsgrad von $85 \% \pm 10 \%^{18}$ zu erreichen. Die Hochfrequenz wird kapazitiv durch die beiden in Fig. 1 eingezeichneten Elektroden eingekoppelt.

Der dissoziierte Wasserstoff tritt durch ein rundes Loch im Entladungsrohr von 1,5 mm Durchmesser näherungsweise in cos-förmiger Richtungsverteilung in den ersten Pump- raum aus. Aus dieser cos-Verteilung wird durch eine kreisförmige Blende von 2 mm Durchmesser in der Wand zwischen erster und zweiter Kammer ein Strahl ausge- blendet. Der Abstand Entladungsrohröffnung - Blende beträgt 30 mm. Bei einem Entladungsdruck von 0,5 Torr stellt sich im ersten Pumpraum ein Druck von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ Torr ein.

Im zweiten Pumpraum ist der Gasanfall schon sehr gering, sodaß sich im Strahlbetrieb ein Druck von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ Torr einstellt. Hier durchläuft der Wasserstoffatom- strahl einen Quadrupolelektromagneten, dessen stark inhomogenes Feld dazu verwendet werden kann, eine Stern-Gerlach-Komponente des Strahls zur Achse zu fokussieren und die andere nach außen abzulenken, sodaß auf der Achse ein hüllenspinpolarisierter Strahl ausge- blendet werden kann^{18,19}.

In diesem Experiment war der Quadrupolmagnet bis auf die im Anhang beschriebenen Untersuchungen abgeschaltet. In späteren Experimenten soll der Strahl in der zweiten Kammer im Anschluß an den Magneten einen Geschwindig- keitsselektor durchlaufen.

Nach einem Strahlweg in der Magnetkammer von 35 cm erreicht der Strahl die Streukammer als dritten Pumpraum. Durch einen Eintrittskanal in der Streukammerwand von

8 mm Länge und $3 \times 0,8 \text{ mm}^2$ Querschnitt erhält der Strahl seine endgültige Form. Am Target, 10 cm hinter dem Kanal hat der Strahl somit einen rechteckigen Querschnitt, wobei die kleinere Ausdehnung von 1,4 mm in der Einfallebene liegt. Aus der Änderung der Strahlbreite (1,4 - 0,8) mm = 0,6 mm und dem Abstand Kanal-Target ergibt sich als doppelter Öffnungswinkel des Strahls $\alpha = 0,6/100 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ rad} \approx 0,35^\circ$.

Die Streukammer sitzt in einer größeren Vakuumkammer, die vom zweiten Pumpraum her gepumpt wird. Sie ist also ganz von Vakuum umgeben. Die Streukammer ist aus vernickelten Kupferplatten zusammengesetzt, sodaß sie zu Montagezwecken ganz zerlegt werden kann. An der Kammerrückseite, gegenüber dem Eintrittskanal befinden sich in der Streukammer und auch in der Außenkammer Sichtfenster, sodaß Detektor- und Streuflächenjustierung jederzeit unter Vakuum nachgeprüft werden können.

Gepumpt wird die Streukammer von einer Oeldiffusionspumpe (Pumpenol DC 705), auf der ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Baffle sitzt. Die Streukammerwände können bis 120° C ausgeheizt, aber auch mit Hilfe eines auf der Deckplatte liegenden Reservoirs für flüssigen Stickstoff auf -130° C abgekühlt werden. Bei gekühlter Kammer wird im Strahlbetrieb ein Streukammerdruck $p_3 = 3 \text{ bis } 4 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$ erreicht. Dieser Druck wird zu etwa 30 % durch den Druck $p_2 \approx 1 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$ in der Außenkammer bestimmt. Der Hauptanteil dieses Gasanfalls kommt durch die Strahldurchtrittsöffnung. Mit Hilfe der Kanalförmigkeit konnte der Leitwert dieser Öffnung jedoch so klein gehalten werden, daß der Wasserstoffuntergrund in der Streukammer ein Meßsignal ergab, das klein war im Vergleich zur Intensität in den beobachteten Beugungsmaxima.

2.2 Streuflächenhalter und Winkелеinstellung

Da die Streukammer nach dem Prinzip des Vakuums im Vakuum ausgeführt ist, macht es keine Schwierigkeiten, mit durchgehenden Achsen zur Einstellung des Einfallswinkels Θ_i und des Detektorwinkels zu arbeiten. Es braucht nur die Durchführung der Achsen durch die Wand der Außenkammer gedichtet zu werden. Der durch die Achsendurchführung bedingte Gasanfall in der Innenkammer ist klein im Vergleich zu dem Gasanfall durch den Strahleintrittskanal, auch wenn die Achsen nur glatt durch die Wand der Innenkammer geführt werden.

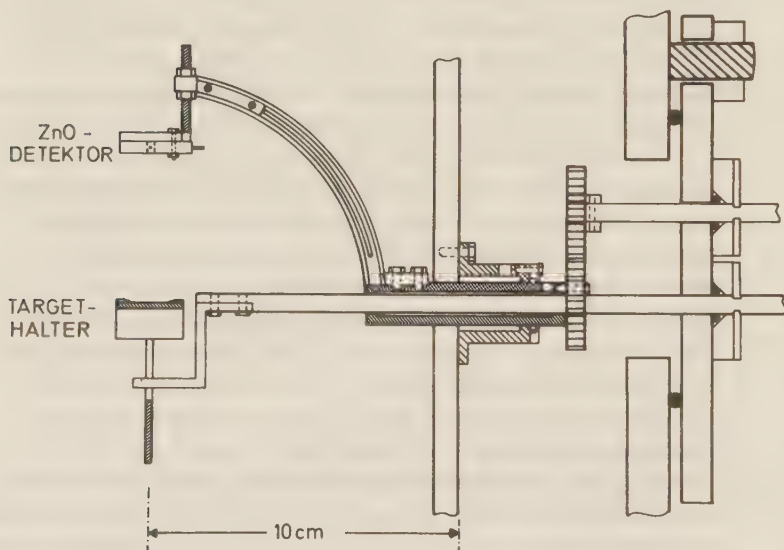


Fig. 2 Anordnung der Drehachsen zur Einstellung von Einfallswinkel (Targethalter) und Detektorwinkel (ZnO-Detektor)

Zum Einstellen des Strahleinfallswinkels muß die Streufläche um eine Achse, die in der Streufläche liegt, gedreht werden können. Um eine gleichgerichtete Achse muß auch der Detektor bei der Messung der Winkelverteilungen bewegt werden. Wie Fig. 2 zeigt, werden die beiden Drehungen über zwei konzentrische Achsen ausgeführt. Dadurch wird eine zusätzliche Justierung der beiden Achsen relativ zueinander überflüssig.

Es mußten nur die Streukammer und der Strahleintrittskanal so zu dem strahlerzeugenden Teil der Apparatur justiert werden, daß der Atomstrahl und die Achse der Drehdurchführungen in einer Ebene liegen und dabei aufeinander senkrecht stehen.

Auf dem äußeren Achsenrohr sitzt ein Bügel, auf dem der Detektor so eingestellt werden kann, daß er sich beim Drehen um die Achse genau in der Einfallsebene um die Streufläche bewegt.

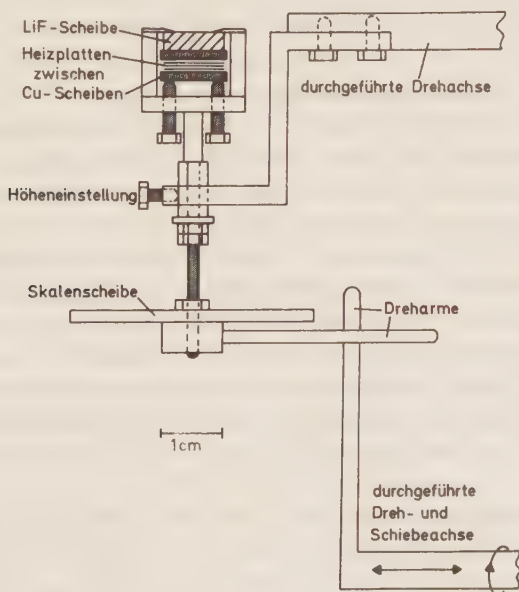


Fig. 3 Geheizter Streuflächenhalter mit Einstellmechanismus für den Azimuthwinkel γ (Drehung der Streufläche in ihrer Ebene).

Die innere Achse trägt den Streuflächenhalter. Er ist in Fig. 3 dargestellt. Die Kristallscheibe, an deren Oberfläche der Atomstrahl gestreut werden soll, wird zusammen mit einer unter ihr liegenden Heizplatte von unten durch Schrauben gegen zwei an diagonal gegenüberliegenden Ecken angebrachten Haltebacken gedrückt. Diese Haltebacken sind möglichst flach ausgebildet und ragen nur wenig in die Streufläche hinein, sodaß der Streuvorgang durch sie nicht gestört wird. Mit dieser Befestigung der Streufläche wird erreicht, daß die Höhe des Halters nur einmal so justiert werden muß, daß die Drehachse, um die der Einfallswinkel eingestellt wird, genau in der streuenden Kristalloberfläche liegt. Anschließend können dann Kristallscheiben verschiedener Dicke eingebaut werden, ohne das eine neue Justierung des Halters nötig wäre.

Durch Drehen um die von außen durchgeführte Achse kann der Einfallswinkel (Winkel zwischen dem Lot auf die Streufläche und dem einfallenden Strahl) mit Hilfe einer außen angebrachten Untersetzung im Bereich von -90° bis $+90^{\circ}$ in $0,1^{\circ}$ -Schritten eingestellt werden. Außerdem kann der Streuflächenhalter noch um eine senkrecht zur Oberfläche stehende Achse gedreht werden. Auf diese Art kann der Winkel zwischen einer in der Oberfläche liegenden Kristallachse und der Einfallsebene variiert werden. Diese Drehung wird erreicht mit Hilfe eines Hebelarmes am Streuflächenhalter, an dem eine von außen verschiebbare Achse angreift. Der eingestellte Winkel wird durch die Sichtfenster mit Hilfe eines Fernrohrs auf einer mitgedrehten Skalenscheibe abgelesen (siehe Fig. 3).

Die Heizung im Streuflächenhalter besteht aus zwei Kupferplatten, zwischen denen sich drei von Glimmerblättchen getragene Heizwicklungen befinden. Die Heiz-

wicklungen sind gegeneinander und gegen die Kupferplatten mit weiteren Glimmerblättchen isoliert. Bei Heizung mit $U_H = 20V$, $I_H = 0,6A$ konnte so die untersuchte Kristallscheibe auf $500^{\circ}C$ hochgeheizt werden. Ohne jede Heizung des Halters wurde bei gekühlter Streukammer eine Streuflächentemperatur von $-35^{\circ}C$ erreicht. Die Temperaturen wurden mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen.

2.3 Der Detektor

Zum Nachweis der Wasserstoff- und Deuteriumatome wurde ein ZnO-Einkristall verwendet. Trifft atomarer Wasserstoff auf den ZnO Kristall, so nimmt seine Oberflächenleitfähigkeit zu und zwar ist die Leitfähigkeitsänderung $d\sigma/dt$ bei Beginn des Wasserstoffbeschusses ($t=0$) näherungsweise proportional der auftreffenden Intensität

$$\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_{t=0} \propto \frac{\text{Zahl der H-Atome}}{\text{Zeit} \cdot \text{Fläche}}$$

Nach jeder Messung muß die Detektoroberfläche durch Ausheizen regeneriert werden. Es wird deshalb ein elektronisch gesteuertes zyklisches Meßverfahren^{17,20} verwendet. Ein Zyklus besteht aus Messen, Ausheizen und Kristallabkühlen und dauert 18 sec. Während des Ausheiz- und Abkühlvorgangs ist der Strahl durch einen elektromagnetischen Shutter an der Blende vor dem zweiten Pumpraum unterbrochen.

Die vorteilhaften Eigenschaften dieses Detektors sind die große Empfindlichkeit, die Selektivität für atomaren Wasserstoff und atomares Deuterium (nur atomarer Sauerstoff stört²¹) und seine kleinen Abmessungen.

Abb. 4 zeigt die ZnO-Kristallnadel, die in einem Halter aus Plexiglas eingebaut ist.

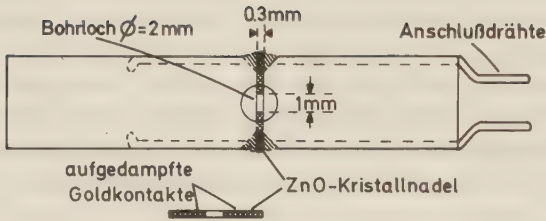


Fig. 4 ZnO-Kristallnadel, als Detektor eingebaut in einen Plexiglashalter

Bei einer empfindlichen Nachweisfläche von $1 \times 0,3 \text{ mm}^2$ und einem Abstand von der Streufläche von 38 mm ergibt sich als Winkelauflösung des Detektors etwa $1,5^\circ$.

Da die Empfindlichkeit des ZnO-Detektors temperaturabhängig ist, wurde die Detektortemperatur stabilisiert. Dazu wurde die Temperatur des ZnO-Kristallhalters mit einem Thermoelement gemessen und die Thermospannung dazu verwendet, um mit Hilfe einer Regelschaltung den Strom durch einen Transistor am Detektorhalter zu steuern²². Dieser Transistor dient als Wärmequelle.

3. LiF-Oberfläche und Streugeometrie

3.1 Präparation der LiF-Oberfläche

Zur Erzeugung der Streufläche wurde von einem LiF-Einkristall eine Scheibe von $20 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ abgespalten, sodaß eine optisch glatte LiF(001)-Oberfläche entstand. Sofort nach dem Spalten wurde die LiF-Scheibe in den Targethalter eingesetzt und dann möglichst schnell die Vakuumpumpen in Betrieb gesetzt.

Um intensive Beugungserscheinungen zu erhalten, erwies es sich als vorteilhaft, den zu untersuchenden Kristall vor Beginn der Messung etwa zwei Stunden bei 500°C auszuheizen. Ohne vorhergehende Wärmebehandlung der LiF-Oberfläche wurde ein Teil der auftreffenden H-Atome diffus in Form einer Cos-Verteilung gestreut, die Beugungserscheinungen waren weniger ausgeprägt, und die Intensität im gespiegelt reflektierten Strahl war um mehr als 20 % kleiner. Dies steht im Gegensatz zu Beobachtungen von O'Keefe et al.¹³, die in einem ähnlichen Streuexperiment mit He und H_2 intensive Beugungsmaxima fanden, deren Intensität sich auch nach Ausheizen der Oberfläche nicht wesentlich verstärkte. Dieser Unterschied kann jedoch leicht zustande kommen durch mehr oder weniger starke Verunreinigung der frisch gespaltenen Oberfläche während des Einbaus, sowie während der Anlaufphase des Vakuumsystems.

Wenn die Wände der Streukammer auf -130°C gekühlt wurden, konnte die einmal ausgeheizte Streufläche über mehr als 10 Stunden auf -35°C gehalten werden, ohne daß sich ihre guten Beugungseigenschaften änderten. Bei ungekühlten Kammerwänden dagegen zeigte sich eine langsame Abnahme der gespiegelten Intensität (ein bis

zwei % pro Stunde), was auf eine leichte Verunreinigung der kalten Streufläche hinweist. Durch Ausheizen konnte diese Verunreinigung jedoch leicht wieder entfernt werden.

Es wurden auch LiF-Oberflächen untersucht, die lange Zeit an der Luft gelegen hatten. Ohne Ausheizen wurde an ihnen nur diffuse Streuung beobachtet. Erst nach über 2 Stunden Ausheizen bei 500°C erschien in Spiegelrichtung eine der Cos-Verteilung überlagerte langsam wachsende scharfe Spitze. Nach mehreren Stunden Ausheizen und anschließendem Abkühlen wurden auch mit diesen Oberflächen brauchbare Beugungserscheinungen beobachtet. Im Gegensatz zu den frisch gespaltenen Oberflächen blieb in der Winkelverteilung aber stets ein diffuser Cos-Untergrund erhalten und die Intensität im gespiegelten Strahl erreichte nur etwa 50 % des Wertes, der mit frisch gespaltenen Oberflächen gefunden wurde.

3.2 Diskussion der Oberflächenbeschaffenheit

Die Art und Anordnung von etwaigen Fremdatomen auf der LiF-Oberfläche konnte in diesem Experiment durch keine zusätzlichen Verfahren untersucht werden. Einige Schlüsse lassen sich aber auch aus der hier untersuchten Atomstrahlstreuung ziehen.

Da nach dem Ausheizen der frisch gespaltenen Oberfläche keine diffuse Streuung mehr beobachtet wurde, sondern nahezu alle Atome elastisch in die 0. und 1. Beugungsordnung gestreut wurden, kann angenommen werden, daß die Streuung an einer glatten, wohlgeordneten Oberfläche erfolgt. Es kann aber keineswegs sichergestellt werden, daß diese Oberfläche von Li- und F-

Ionen gebildet wird, vielmehr deuten verschiedene Experimente anderer Autoren darauf hin, daß die LiF-Oberfläche unter den gegebenen Bedingungen mit mindestens einer Monolage Wasser bedeckt ist.

So fanden W. Bayh und H. Pflug²³ mit Hilfe der Ellipsometrie, daß eine durch Spalten im Vakuum (10^{-6} Torr) erzeugte LiF-Oberfläche von mindestens vier Monolagen H_2O bedeckt ist. Sie stellten weiter fest, daß die letzte dieser Monolagen auch bei einer Oberflächentemperatur von $500^{\circ}C$ noch stabil ist und selbst bei Temperaturen bis nahe an den Schmelzpunkt von LiF ($840^{\circ}C$) nicht abgedampft werden kann.

O'Keefe et al.¹³ setzten in ihren bei 10^{-7} Torr ausgeführten Streuexperimenten mit He und H_2 einen bei $500^{\circ}C$ ausgeheizten LiF-Kristall einer H_2O -Atmosphäre von 2×10^{-2} Torr . min aus und beobachteten dabei weder Änderungen in der Lage noch in der Intensität der Beugungsmaxima.

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß auch in dem hier beschriebenen Experiment, wie wohl in allen anderen bisher an LiF-durchgeführten Streuexperimenten, die Oberfläche mit Wasser bedeckt ist.

Die verschiedenen Experimente können sich allerdings in der Zahl der angelagerten Wassermonolagen unterscheiden. In dem Experiment von O'Keefe et al. kann zwar angenommen werden, daß sich nach dem Ausheizen nur noch eine Monolage H_2O auf der Kristalloberfläche befindet, bei einem anzunehmenden Wasserpartialdruck von etwa 10^{-7} Torr können sich jedoch während des Abkühlens in einigen Minuten weitere Monolagen anlagern.

Das führt schließlich zu einer Absättigung der Oberfläche mit Wasser, sodaß später auch die relativ hohe H_2O -Atmosphäre keine Änderung des Beugungsverhaltens mehr mit sich bringt.

Da in diesem Experiment die ausgeheizte Oberfläche bei gekühlter Streukammer ($T_{SK} = -130^\circ C$) einem Wasserpartialdruck von höchstens 10^{-9} Torr ausgesetzt war, ist es möglich, daß sich in der Beobachtungszeit eine konstante Bedeckung von einer Monolage ergab. Beobachtete Unterschiede im Beugungsverhalten in diesem Experiment und dem von O'Keefe et al. können also auch in der unterschiedlichen Zahl von Wassermolagen an der Oberfläche begründet sein.

Auf weniger starke Bedeckung der Oberfläche könnte es auch zurückzuführen sein, daß Crews²⁴, der eine LiF-Streuläche durch Spalten im Vakuum bei 10^{-8} Torr erzeugte, bei der Streuung von He einen im Verhältnis zur (1,1)-Beugungsordnung intensiveren gespiegelten Strahl als O'Keefe et al. feststellte.

In allen untersuchten Fällen müssen die Wassermoleküle so in Schichten an der LiF-Oberfläche angelagert sein, daß sie die Struktur des LiF-Spaltflächengitters widerspiegeln, denn nur so lassen sich die beobachteten Beugungsmaxima erklären.

Die Bindung des Wassers erfolgt nach W.C. Price et al.²⁵ durch Wasserstoffbrücken zwischen den Fluor-Ionen und dem Sauerstoff des Wassers, sodaß man annehmen kann, daß die oberste Atomlage von Sauerstoffionen gebildet wird.

3.3 Oberflächenparameter

Die zur Beschreibung der Streuung an einer LiF- Oberfläche nötigen Parameter sind in Fig. 5 gegeben.

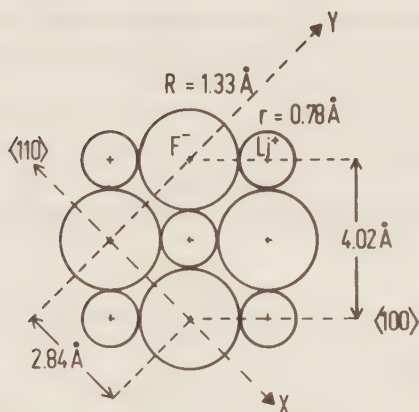


Fig. 5 Schematische Darstellung der LiF-Oberfläche
(Ionenradien nach Goldschmidt ³²)

LiF-Kristalle sind in Form des Kochsalzgitters aufgebaut. Sie spalten im Allgemeinen parallel zur (001)-Ebene, sodaß sich als Spaltfläche das quadratische Gitter von Li- und F- Ionen ergibt, wie es Fig. 5 zeigt. Wie schon Johnson ¹⁶ und EFS ¹⁻³ zeigten, wird das bei der Beugung von Atomstrahlen wirksame Gitter von dem quadratischen Flächengitter gleicher Ionen gebildet, also z.B. von dem Gitter der F-Ionen oder der in gleicher Weise geordneten, auf der Oberfläche adsorbierten Wassermoleküle.

Als effektive Gitterkonstante wirkt damit der Abstand gleicher benachbarter Ionen $l = 2,84 \text{ \AA}$.

Für die Berechnung der Beugungserscheinungen kann man das Beugungsgitter also durch zwei aufeinander senkrecht stehende fundamentale Gittervektoren der Länge $l = 2,84 \text{ \AA}$ beschreiben, wobei einer in $\langle 110 \rangle$ - Richtung des LiF-Kristalls zeigt und der andere senkrecht dazu steht, d.h. sie zeigen in die x - bzw. y - Richtung der Fig. 5.

3.4 Streugeometrie

Die Streugeometrie ist in Fig. 6 dargestellt.

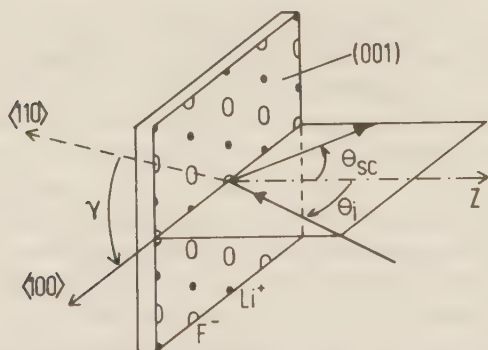


Fig. 6 Streugeometrie: Einfallswinkel θ_i und Streuwinkel θ_{sc} werden vom Lot aus gemessen, γ gibt den Winkel zwischen der $\langle 110 \rangle$ - Kristallrichtung und der Einfallsebene an.

Der Einfallswinkel θ_i und der Streuwinkel θ_{sc} werden von der Oberflächennormale z aus gemessen. Die Meßebene, das ist die senkrecht zur Streufläche stehende Ebene, in der der Detektor auf einem Kreis um die Streufläche bewegt wird, fällt mit der Einfallsebene zusammen. Lediglich bei senkrechtem Einfall ($\theta_i = 0^\circ$) gilt diese Aussage nicht, da hier die durch den einfallenden Strahl und die Streuflächennormale aufgespannte Einfallsebene nicht definiert ist.

Die Orientierung der Meßebene relativ zu den Kristallachsen ist gegeben durch γ , dem Winkel zwischen der Meßebene und der $\langle 110 \rangle$ - Kristallrichtung. $\gamma = 0$ bedeutet, daß die $\langle 110 \rangle$ - Richtung in der Meßebene liegt.

4. Kurze theoretische Beschreibung der elastischen Streuung von thermischen Atomstrahlen an einer Kristalloberfläche

Bevor die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit beschrieben werden, soll hier eine kurze Einführung in die Theorie der elastischen Streuung von thermischen Atomstrahlen an dem periodischen Potential einer Kristalloberfläche gegeben werden. Ausführliche theoretische Arbeiten dazu lieferten J.E. Lennard-Jones und A.F. Devonshire ⁶⁻⁸ sowie in neuerer Zeit A. Tsuchida ⁹, N. Cabrera et al. ¹⁰ und F.O. Goodman ¹¹.

4.1 Grundlagen der Theorie

Da es sich hier um thermische Atomstrahlen handelt, können vorweg zwei wichtige Aussagen gemacht werden.

- a) Die Wellenlänge von leichten thermischen Atomen (H_1 , D_1 , He, usw) ist in der Größenordnung von $1 \text{ \AA}$ und damit vergleichbar mit den Kristallgitterkonstanten. Es muß also mit Beugungerscheinungen an den periodischen Kristallstrukturen gerechnet werden.
- b) Als Beugungsgitter dient nur die oberste Atomlage des Kristalls, da die Energie der anfliegenden Atome zu klein ist, als daß diese zwischen zwei benachbarten Atomen der obersten Lage durchdringen könnten.

Das Strahlatom wird im Folgenden beschrieben durch

den Ortsvektor $\underline{r} = (x, y, z) = (\underline{R}, z)$,

den einfallenden Wellenvektor $\underline{k} = (k_x, k_y, k_z) = (\underline{K}, k_z)$

und die Masse m ,

wobei x und y Koordinaten in der Oberfläche sind und die z -Richtung senkrecht von der Oberfläche weg zeigt. Die großen Buchstaben wie $\underline{R}$ und $\underline{K}$ bezeichnen jeweils die in der Oberfläche liegende Komponente eines Vektors.

Betrachtet man nur die elastische Streuung, so kann die Wechselwirkung des einfallenden Gasatoms mit der Kristalloberfläche durch das über die thermische Bewegung der Oberflächenatome gemittelte Potential $V(\underline{r})$ beschrieben werden.

Für die Wellenfunktion $\Psi(\underline{r})$ des Strahlteilchens gilt also die Schrödingergleichung

$$(\nabla^2 + k^2 - 2m V(\underline{r})/\hbar^2) \Psi(\underline{r}) = 0 \quad (1)$$

Ausgehend von der Periodizität der Kristalloberfläche, kann $V(\underline{r})$ wie folgt entwickelt werden

$$V(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} v_{\underline{G}}(z) \exp(i \underline{G} \cdot \underline{R}) \quad (2)$$

$\underline{G}$ ist dabei ein Vektor des zweidimensionalen reziproken Fourier-Gitters der Oberfläche, und ist definiert durch

$$\underline{G} = n_1 \underline{G}_1 + n_2 \underline{G}_2 \quad (3)$$

$$\text{mit } \underline{G}_1 = 2\pi \frac{\underline{L}_2 \times \underline{z}}{(\underline{L}_1 \times \underline{L}_2) \cdot \underline{z}} ; \quad \underline{G}_2 = 2\pi \frac{\underline{z} \times \underline{L}_1}{(\underline{L}_1 \times \underline{L}_2) \cdot \underline{z}} \quad (4)$$

$\underline{L}_1$ und $\underline{L}_2$ sind zwei fundamentale Translationsvektoren des Kristalloberflächengitters.

Im Fall der Streuung von H_1 an LiF sind $\underline{L}_1$ und $\underline{L}_2$ die beiden in Abschnitt 3.3 beschriebenen Vektoren der Länge $l = 2,84 \text{ \AA}$ in x - bzw. y- Richtung der Fig. 5. Entsprechend haben die fundamentalen Vektoren $\underline{G}_1$ und $\underline{G}_2$ des reziproken Fourier-Gitters beide die Länge

$$g = \frac{2\pi}{l} = \frac{2\pi}{2,84 \text{ \AA}} = 2,21 \text{ \AA}^{-1} \quad (5)$$

und zeigen ebenfalls in x - bzw. y-Richtung.

Wegen der Oberflächenperiodizität kann nach dem Bloch-Theorem auch die Wellenfunktion mit Hilfe der reziproken Gittervektoren entwickelt werden, sodaß sich folgender Ansatz ergibt

$$\psi(\underline{r}) = \sum_{\underline{G}} \psi_{\underline{G}}(z) \exp \left[i (\underline{K} + \underline{G}) \cdot \underline{R} \right] \quad (6)$$

Die Summation über $\underline{G}$ beginnt jeweils mit $\underline{G} = 0$.

Durch Einsetzen von (2) und (6) in (1) kommt man zu folgendem System von gekoppelten Differentialgleichungen für den z-Anteil $\psi_{\underline{G}}(z)$ der Partialwellen $\psi_{\underline{G}} \exp \left[i(\underline{K} + \underline{G}) \cdot \underline{R} \right]$

$$\left[\frac{d^2}{dz^2} + k_{G_z}^2 - \frac{2m}{\hbar^2} v_0(z) \right] \psi_{\underline{G}} = \frac{2m}{\hbar^2} \sum_{\underline{G}' \neq \underline{G}} v_{\underline{G}-\underline{G}'}(z) \psi_{\underline{G}'}(z) \quad (7)$$

Für die z-Komponente k_{G_z} des Wellenvektors der Partialwelle $\psi_{\underline{G}}$ gilt dabei

$$k_{G_z}^2 = k^2 - (\underline{K} + \underline{G})^2 \quad (8)$$

und $v_0(z)$ gibt den in der Entwicklung des Potentials konstanten Anteil wieder, d.h. das über die Welligkeit der Oberfläche gemittelte Potential.

Im Weiteren soll hier nicht der ganze Formalismus zur Lösung dieses Differentialgleichungssystems entwickelt werden (siehe dazu die Arbeiten von Tsuchida⁹ und Cabrera et al.¹⁰). Für die weiteren Überlegungen sollen nur die asymptotischen Lösungen für $z \rightarrow \infty$ angegeben werden.

4.2 Freie Zustände, gespiegelter Strahl und gebeugte Strahlen

Da k_{Gz}^2 positive und negative Werte annehmen kann, sind zwei verschiedene Typen von Partiallösungen des Gleichungssystems (7) zu erwarten.

Die Lösungen zu $k_{Gz}^2 > 0$ stellen Wellen dar, die asymptotisch für $z \rightarrow \infty$ beobachtet werden können.

Zu diesem Lösungstyp gehören die einfallende Welle und die gespiegelt reflektierte Partialwelle

$$\psi_0(z) \exp(i \underline{K} \cdot \underline{R}) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} \left[\exp(-i k_z + S_0 \exp(i k_z z)) \right] \exp(i \underline{K} \cdot \underline{R}) \quad (9)$$

Sie unterscheiden sich nur im Vorzeichen von k_z , während die Tangentialkomponente K bei der Spiegelung unverändert bleibt ($G = 0$).

Dazu gehören aber auch die gebeugten Partialwellen

$$\psi_G \exp \left[i(\underline{K} + \underline{G}) \underline{R} \right] \xrightarrow{z \rightarrow \infty} S_G \exp(i k_{Gz} z) \exp \left[i(\underline{G} + \underline{K}) \underline{R} \right] \quad (10)$$

mit der z-Komponente des Wellenvektors

$$k_{G_z} = \sqrt{k^2 - (\underline{K} + \underline{G})^2} \quad (11)$$

und der Tangentialkomponente

$$\underline{K}_G = \underline{K} + \underline{G} \quad (12)$$

Betrachten wir als Beispiel wieder die Streuung an LiF und zwar den einfachen Fall, daß die x-Richtung in der Einfallsebene liegt ($\gamma=0$), dann ist

$$\underline{K} = (k_x, 0) = (k \sin \theta_i, 0) \quad (13)$$

und der $\underline{G}$ -Vektor für die einfachste gebeugte Welle in dieser Ebene ist gegeben durch

$$\underline{G} = \pm 1 \cdot \underline{G}_1 + 0 \cdot \underline{G}_2 = (\pm g, 0) \quad (14)$$

d.h. für die Tangentialkomponente $\underline{K}_G$ dieser Welle der Beugungsordnung $(\pm 1, 0)$ gilt

$$\underline{K}_G = (k \sin \theta_i \pm g, 0) = (k_G \sin \theta_{sc}, 0) \quad (15)$$

Wegen der Energieerhaltung ist der Betrag des Wellenvektors vor und nach der Beugung gleich, sodaß sich mit $k = k_G$ folgender Zusammenhang zwischen Einfallswinkel θ_i und Beugungswinkel θ_{sc} ergibt

$$\sin \theta_{sc} = \sin \theta_i \pm g/k \quad (16)$$

oder

$$\sin \theta_{sc} = \sin \theta_i \pm \lambda/l \quad (17)$$

Das ist die bekannte Beugungsgleichung, wie man sie aus einfachen Interferenzüberlegungen erhält.

Die Zahl der möglichen Beugungsordnungen ist beschränkt, durch die Bedingung

$$k_{G_z}^2 = [k^2 - (\underline{K} + \underline{G})^2] > 0 \quad (18)$$

Damit können bei gegebenen einfallenden Wellenvektor $\underline{k}$ die zulässigen $\underline{G}$ -Vektoren bestimmt werden.

4.3 Gebundene Oberflächenzustände

Wird $k_{G_z}^2 < 0$, so ergeben sich als Lösungen von (7) nahe der Oberfläche lokalisierte Zustände, die in dem Potential $v_0(z)$ diskrete negative Energieniveaus E_n besitzen.

Diese Zustände, in denen die Teilchen in z -Richtung gebunden, parallel zur Oberfläche aber frei beweglich sind, haben die Form

$$\psi_{nG} \exp [i(\underline{K} + \underline{G}) \cdot \underline{R}] = S_{nG} \phi_n(z) \exp [i(\underline{K} + \underline{G}) \cdot \underline{R}] \quad (19)$$

mit

$$\phi_n(|z| \rightarrow \infty) = 0 \quad (20)$$

Der z -Anteil der Energie ist

$$E_{G_z} = E_n < 0 \quad (21)$$

und die Gesamtenergie der Teilchen in so einem Zustand ist

$$E_{nG} = E_n + \hbar^2 (\underline{K} + \underline{G})^2 / 2m \quad (22)$$

Eine entscheidende Rolle bei der Streuung an Kristalloberflächen spielen diese gebundenen Zustände, wenn über einen reziproken Gittervektor $\underline{G}$ Energieresonanz mit dem einfallenden Strahl besteht, d.h. wenn die Gesamtenergie im Zustand $\psi_{n\mathbf{G}}$ gleich der Energie des einfallenden Teilchens ist

$$k^2 \hbar^2 / 2m = E_n + \hbar^2 (\underline{K} + \underline{G})^2 / 2m \quad (23)$$

In diesem Fall ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Teilchen in dem gebundenen Zustand $\psi_{n\mathbf{G}}$ besonders groß, sodaß die Teilchen wegen der zusätzlichen Zeit, die sie nahe der Oberfläche verbringen, in viel stärkerem Maße inelastisch gestreut werden. In den Intensitäten der elastisch gestreuten Partialwellen, d.h. dem gespiegelten Strahl und den gebeugten Strahlen, wird man deshalb an den Stellen der Resonanz Minima erwarten. Das Auftreten solcher Minima, d.h. das Fehlen an elastisch gestreuter Intensität in bestimmten Beugungsrichtungen, wird vielfach als selektive Adsorption bezeichnet.

Diese Überlegung, die inelastische Prozesse mit einbezieht, geht aber schon über den Rahmen der hier angedeuteten elastischen Streutheorie hinaus. Entsprechende inelastische Theorien sind noch nicht so weit entwickelt, als daß sie es erlaubten, die Übergangswahrscheinlichkeit von elastischer zu inelastischer Streuung mit Einschluß der gebundenen Zustände zu berechnen.

4.4 Verteilung der gestreuten Intensität auf die verschiedenen Beugungsordnungen

Bisher wurde diskutiert, welche gebeugten Wellen - bedingt durch das reziproke Gitter der Kristalloberfläche - vorkommen können. Um Aussagen darüber zu erhalten, wie sich die einfallende Intensität auf diese möglichen Beugungsordnungen verteilt, müßte das Differentialgleichungssystem (7) gelöst werden. Die von Cabrera et al. entwickelte Streutheorie würde das mit entsprechend großem rechnerischen Aufwand ermöglichen. Voraussetzung ist dabei allerdings die Kenntnis der einzelnen Entwicklungskoeffizienten $v_G(z)$ des Potentials, denn diese bestimmen im wesentlichen die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Partialwellen. Für die meisten Gas-Oberflächen-Systeme sind die $v_G(z)$ aber weitgehend unbekannt.

Bisher wurde die Theorie von Cabrera nur von Goodman ¹¹ auf ein konkretes Gas-Oberflächen-System angewandt. Er rechnete die Streuung von ^3He und ^4He an LiF , machte dabei allerdings die vereinfachende Einschränkung, daß nur die Beugungsordnungen $(0,0)$, $(\pm 1,0)$ und $(0,\pm 1)$ vorkommen.

Der konstante Anteil des Oberflächenpotentials $v_0(z)$ wird in diesen Rechnungen durch ein Morse-Potential dargestellt:

$$v_0(z) = D \left\{ \exp \left[2\chi(z_m - z) \right] - 2 \exp \chi(z_m - z) \right\} \quad (24)$$

und die vier gleichen Entwicklungskoeffizienten des Oberflächenpotentials der Ordnung $(\pm 1, 0)$ und $(0, \pm 1)$ werden als exponentiell mit z abfallend angesetzt.

$$v_{10}(z) = \alpha D \exp \left[2 \kappa (z_m - z) \right] \quad (25)$$

Die Parameter D und κ sind berechnet aus den von Frisch und Stern bei der Streuung von ^4He an LiF gefundenen gebundenen Zuständen, während α recht grob aus dem Vergleich mit experimentellen Daten von Fisher et al. abgeschätzt wurde.

Als Ergebnis dieser Rechnungen erhält Goodman Kurven, die die Abhängigkeit der gespiegelten und gebeugten Intensitäten vom Einfallswinkel θ_i und der einfallenden Wellenlänge $\lambda = 2\pi/k$ zeigen.

Diese Rechnungen, die natürlich nur qualitative Vergleiche mit dem Experiment erlauben, sollen (so weit möglich) auch zur Diskussion der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit herangezogen werden.

Als allgemeines Ergebnis dieser Streutheorie kann noch festgestellt werden, daß Anzahl und energetische Lage der gebundenen Zustände eine wichtige Rolle im Intensitätsverhalten der einzelnen gestreuten Partialwellen spielen, d.h. aber, daß neben der Wellenlänge und dem Oberflächenpotential auch die Teilchenmasse das Beugungsgeschehen beeinflussen kann.

Schließlich zeigt sich aber auch die beschränkte Gültigkeit dieser rein elastischen Theorie, denn an den Stellen der Resonanz mit gebundenen Zuständen liefert sie Maxima im gespiegelten Strahl, während im Experiment Minima beobachtet werden.

5. Experimentelle Ergebnisse mit Diskussion

Nach der kurzen Einführung in die elastische Streutheorie sollen nun die bei der Streuung eines H_1 - bzw. D_1 - Atomstrahls an der (001)-Spaltfläche eines LiF-Kristalls gewonnenen experimentellen Ergebnisse beschrieben und diskutiert werden. Werden keine gesonderten Angaben gemacht, so gelten die folgenden Aussagen sowohl für H_1 wie für D_1 .

5.1 Beobachtete Beugung

Neben einem intensiven, gespiegelt reflektierten Strahl (0.Beugungsordnung) wurden relativ intensive Beugungsmaxima erster Ordnung in der Einfallsebene beobachtet; allerdings nur wenn $\chi = 0$ war, d.h. wenn die $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtung in der Einfallsebene lag.

Da aus der Entladungsröhre ein Atomstrahl mit einer gewissen Geschwindigkeitsverteilung, also auch mit einer entsprechenden Wellenlängenverteilung kommt, ergibt sich nicht ein scharfer gebeugter Strahl in einer bestimmten Streurichtung, sondern eine breite Beugungsverteilung.

Nimmt man für die Strahlintensität Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung an

$$\frac{dI}{dv} = \frac{2I_0}{v_0^4} v^3 \exp\left(-\frac{v^2}{v_0^2}\right) \quad (26)$$

mit der häufigsten Geschwindigkeit in der Entladungsröhre

$$v_0 = \sqrt{\frac{2kT_B}{m}} \quad (26a)$$

und der häufigsten Geschwindigkeit im Strahl

$$v_h = \sqrt{\frac{3}{2}} v_o = \sqrt{\frac{3kT_B}{m}} \quad (27)$$

so erhält man mit der de-Broglie-Beziehung

$$m \cdot v \cdot \lambda = h \quad (28)$$

folgende Wellenlängenverteilung

$$\frac{dI}{d\lambda} = 2I_o \frac{\lambda_o^4}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{\lambda_o^2}{\lambda^2}\right) \quad (29)$$

dabei ist

$$\lambda_o = \frac{h}{m_B v_o} = \frac{h}{\sqrt{2mkT_B}} \quad (30)$$

und als häufigste Wellenlänge im Strahl ergibt sich

$$\lambda_h = \sqrt{\frac{2}{5}} \lambda_o = \frac{h}{\sqrt{5mkT_B}} \quad (31)$$

Verwendet man nun noch die vorher hergeleitete Beugungsgleichung (17) für die (1,0)-Ordnung in der Einfallsebene

$$\sin \theta_{sc} = \sin \theta_i + \lambda/l \quad (17)$$

so läßt sich folgende Winkelverteilung der gebeugten Atome herleiten

$$\frac{dI}{d\theta}_{sc} = 2I_o \frac{\lambda_o^4}{l^4} \frac{\cos \theta_{sc}}{(\sin \theta_{sc} - \sin \theta_i)^5} \exp\left(-\frac{\lambda_o^2}{l^2 (\sin \theta_{sc} - \sin \theta_i)^2}\right) \quad (32)$$

Dabei ist I_0 die gebeugte Gesamtintensität, T_B die Strahltemperatur und m die Masse eines Strahlatoms.

Unter Verwendung der schon aus früheren Experimenten ^{2,16} bekannten effektiven Gitterkonstanten $l = 2,84 \text{ \AA}$, können die gemessenen Winkelverteilungen durch diese berechneten Verteilungen sehr gut reproduziert werden, und zwar für alle Einfallswinkel θ_i zwischen 0 und 80° . Die beste Anpassung der berechneten Kurven an die gemessenen Verteilungen liefert dabei einen genauen Wert der vorher nur näherungsweise bekannten Strahltemperatur.

Als Beispiel für die Anpassung sind in Fig. 7 die bei senkrechtem Einfall beobachteten $(+1,0)$ -Beugungsmaxima zusammen mit den berechneten Kurven dargestellt.

Die Möglichkeit, die Meßwerte so gut anzupassen, zeigt auch, daß es realistisch ist, in dem aus dem Hochfrequenzentladungsrohr kommenden Strahl eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung anzunehmen.

Als Strahltemperatur ergibt sich sowohl für atomaren Wasserstoff wie für atomares Deuterium

$$T_B = (290 \pm 10) \text{ K}$$

und äquivalent dazu erhält man als häufigste Wellenlänge im Strahl

für Wasserstoff: $\lambda_{H_1} = 1,15 \text{ \AA}$

und für Deuterium: $\lambda_{D_1} = 0,81 \text{ \AA}$

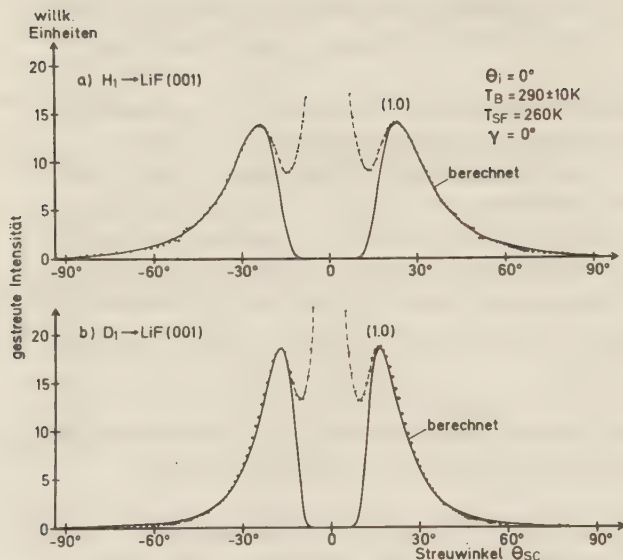


Fig. 7 (1,0)-Beugungsverteilung bei senkrechtem Einfall ($\theta_i = 0$) eines thermischen Wasserstoff- bzw. Deuteriumatomstrahls auf eine kalte LiF-(001)-Oberfläche ($T_{SF} = 260 K$); Vergleich der gemessenen Verteilung mit der für einen Strahl mit Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung ($T_B = 290 K$) berechneten.

Diese verhältnismäßig niedrige Strahltemperatur ist wohl dadurch bedingt, daß in der hier verwendeten Apparatur die Austrittsöffnung der Entladungsröhre guten thermischen Kontakt mit der Kammerwand hat, denn wie auch H. Wilsch²⁶ gezeigt hat, wird die Strahltemperatur wesentlich durch die Temperatur der Entladungsröhrrwand nahe der Austrittsöffnung bestimmt.

Die nächste Abbildung (Fig. 8) vergleicht die bei $\gamma = 0$ und $\gamma = 45^\circ$ mit H_1 gemessenen Winkelverteilungen. Bei $\gamma = 45^\circ$ ($\langle 100 \rangle$ -Richtung in der Meßebene) sollte die (1,1)-Beugungsordnung in der Meßebene beobachtbar sein; es konnten aber nur schwach angedeutete Maxima gefunden werden.

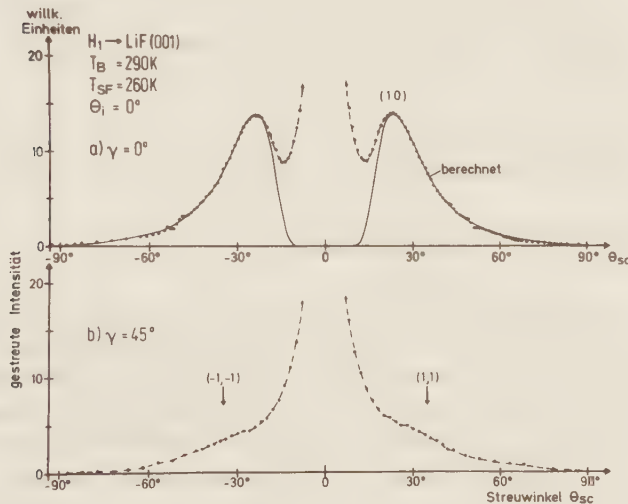


Fig. 8 Streuung eines H_1 -Strahls an einer $LiF(001)$ -Oberfläche bei senkrechtem Einfall; Vergleich der (1,0)-Beugung ($\langle 110 \rangle$ -Richtung in der Meßebene, d.h. $\gamma = 0$) mit der (1,1)-Beugung ($\langle 100 \rangle$ -Richtung in der Meßebene, d.h. $\gamma = 45^\circ$).

Die hier gemachten Feststellungen stimmen überein mit Beobachtungen, die Johnson¹⁶ bei der Streuung von H_1 an LiF machte. Er fand auf den MoO_3 -Nach-

weisplatten gebeugte Strahlen der Ordnung $(1,1)$, die viel schwächer waren als die der Ordnung $(1,0)$.

Im Gegensatz dazu berichten O'Keefe et al.¹⁴, daß bei der Streuung thermischer He- und H_2 -Strahlen an LiF gut aufgelöste Beugungsmaxima der Ordnung $(-1,-1)$ in der Einfallsebene beobachtet wurden, die in der Intensität stärker waren, als die Beugungsmaxima der Ordnung $(-1,0)$. Der Grund für diesen Unterschied ist noch nicht ganz klar.

Beugung höherer Ordnung wurde weder für $\gamma = 0$ noch für $\gamma = 45^\circ$ gefunden.

5.2 Gespiegelt_reflektierter_Strahl

Ein großer Teil der einfallenden Intensität wurde in einen scharf gebündelten Strahl genau in Spiegelrichtung ($\theta_i = \theta_{sc}$) gestreut. Dieser elastisch gestreute Strahl stellt im Wellenbild die 0.Ordnung der Beugung an dem periodischen Oberflächenpotential dar. Wie Fig. 9 zeigt, hat er nahezu die gleiche Form wie der einfallende Strahl. Zum besseren Vergleich sind hier der einfallende Strahl und der bei $\theta_i = 40^\circ$ gespiegelte Strahl im Maximum der Intensität angepaßt.

Die gleiche Form von einfallendem und gespiegelmtem Strahl macht es einfach zu untersuchen, wie die Intensität in Spiegelrichtung vom Einfallswinkel θ_i abhängt, denn es brauchen dazu nur die Intensitäten beider Strahlen im Maximum verglichen werden.

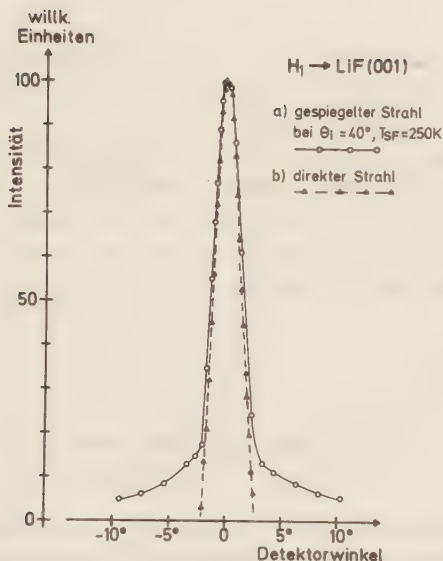


Fig. 9 Vergleich der Form eines an einer kalten LiF-Oberfläche gespiegelt reflektierten Wasserstoffatomstrahls mit der Form des einfallenden Strahls; die Intensität ist im Maximum beider Strahlen gleichgesetzt.

Wie in Fig. 10 dargestellt, ergibt sich über einen großen Winkelbereich ein monotoner Anstieg der gespiegelten Intensität mit θ_i . Sie erreicht mit H_1 bei $\theta_i = 70^\circ$ ein Maximum von etwa 58 % von I_0 , der Intensität im einfallenden Strahl und fällt für größere θ_i wieder ab. Im Gegensatz dazu steigt die gespiegelte Intensität für D_1 auch über $\theta_i = 70^\circ$ hinaus an, um bei 80° 62 % von I_0 zu erreichen.

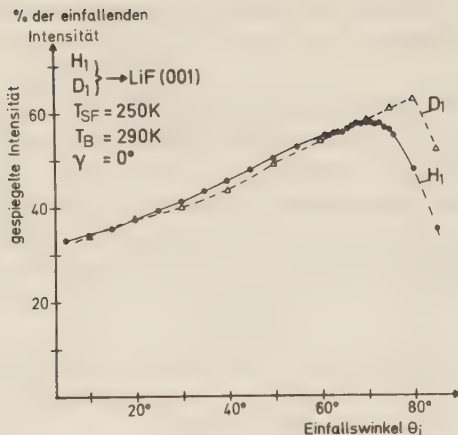


Fig. 10 Abhängigkeit der Intensität in Spiegelrichtung vom Einfallswinkel bei der Streuung eines H_1 - bzw. D_1 -Strahls an einer kalten LiF-Oberfläche.

Der letzte angegebene Meßpunkt bei $\theta_i = 85^\circ$ kann mit größeren Fehlern behaftet sein, da bei so flachem Einfall die vom Strahl überdeckte Fläche größer wird, als die Oberfläche des streuenden Kristalls. Der Fehler in der Eichung der Intensitätsskala, d.h. die Genauigkeit bei der Messung von I_0 beträgt etwa 10 %.

Die in Fig. 10 gezeigten Kurven wurden bei $\gamma = 0$ aufgenommen. Drehen der Streufläche auf $\gamma = 45^\circ$ führte zu keinen wesentlichen Änderungen der Intensität in Spiegelrichtung.

Der Anstieg der gespiegelten Intensität mit dem Einfallswinkel kann qualitativ im Rahmen der vorher skizzierten elastischen Streutheorie^{10,11} verstanden werden. Er kommt zustande durch mehrere

zusammenwirkende Effekte, die allerdings zum Teil über die elastische Theorie hinaus gehen.

Erstens durch Umverteilung der elastisch gestreuten Teilchen von den ersten Beugungsordnungen zum gespiegelten Strahl, denn mit zunehmend flacher werdendem Einfall werden die $(1,0)$ und $(0,\pm 1)$ Ordnungen für immer mehr Wellenlängen des Strahls aus energetischen Gründen verboten.

Beugung ist nur solange möglich, als die Energie der gebeugten Welle senkrecht zur Streufläche $n^2 k_z^2 / 2m$ positiv bleibt. Man findet nun schnell mit Hilfe der Gleichung (18), daß bei $(1,0)$ -Vorwärtsbeugung gilt

$$k_z^2 = k_0^2 \left\{ \cos^2 \theta_i - 2 \frac{\lambda}{l} \sin \theta_i - \left(\frac{\lambda}{l} \right)^2 \right\} \quad (33)$$

und entsprechend ergibt sich auch für die $(0,\pm 1)$ -Seitwärtsbeugung

$$k_z^2 = k_0^2 \left\{ \cos^2 \theta_i - \left(\frac{\lambda}{l} \right)^2 \right\} \quad (34)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen findet man z.B. für H_1 , daß ab $\theta_i = 50^\circ$ die $(1,0)$ Ordnung und ab $\theta_i = 75^\circ$ auch die $(0,\pm 1)$ Ordnung ganz verschwunden sind.

Falls höhere Beugung vernachlässigt werden kann, verteilt sich also schließlich bei rein elastischer Streuung die gestreute Intensität nur noch auf die 0. und die $(-1,0)$ Beugungsordnung.

Eine weitere Bevorzugung der gespiegelten Intensität bei wachsendem θ_i kann sich daraus ergeben, daß mit

zunehmendem Einfallswinkel die Impulskomponente der einfallenden Teilchen senkrecht zur Oberfläche kleiner wird und die Atome so weniger von der periodischen Welligkeit des Potentials spüren. Abnehmende Stärke dieser Welligkeit führt aber auch zu mehr gespiegelter und weniger gebeugter Intensität.

Schließlich führt auch der Debye-Waller-Faktor zu einem Anstieg der gespiegelten Intensität mit dem Einfallswinkel, denn für diesen elastisch gestreuten Anteil gilt.

$$I_{el} = I_0 \exp \{ - \langle (\underline{\Delta k} \cdot \underline{u})^2 \rangle \} \quad (35)$$

Dabei ist

$$\underline{\Delta k} = \underline{k}' - \underline{k}_0 = 2k_0 \cos \theta_i \hat{z} \quad (36)$$

der senkrecht zur Oberfläche gerichtete Impulsübertrag bei der spiegelnden Reflexion des Atoms an der Oberfläche und $\langle u^2 \rangle$ stellt die mittlere quadratische Auslenkung der thermisch schwingenden Oberflächenatome dar. Als Abhängigkeit vom Einfallswinkel ergibt sich also

$$I_{el}(\theta_i) = I_0 \exp (- 4k_0^2 \cos^2 \theta_i \langle u^2 \rangle) \quad (37)$$

Der beobachtete Anstieg der gespiegelten Intensität mit θ_i ist also für beide Gase qualitativ zu verstehen. Es ist aber kaum möglich die Beiträge dieser drei diskutierten Effekte zu trennen.

Schwerer zu verstehen ist dagegen der bei H_1 bei flachem Einfall einsetzende Abfall der gespiegelten

Intensität. Ein Grund für dieses Verhalten könnten überlappende Minima in der gespiegelten Intensität sein, die durch Übergänge in gebundene Oberflächenzustände erzeugt werden. Rechnet man mit der häufigsten Wellenlänge im Strahl, so sind solche durch senkrecht zur Einfallsebene stehende reziproke Gittervektoren $\pm G_2$ vermittelte Übergänge für H_1 ab $\theta_i \approx 67^\circ$, für D_1 dagegen erst ab $\theta_i \approx 74^\circ$ möglich. Daß solche in Abschnitt 4.3 besprochenen Übergänge in gebundene Oberflächenzustände unter den gegebenen Bedingungen stattfinden, wird später noch ausführlich gezeigt.

Interessant ist der Vergleich der gespiegelten H_1 - und D_1 -Streuung mit der von O'Keefe et al.¹⁴ untersuchten Streuung von ^3He , ^4He , H_2 und D_2 an LiF, denn für ^3He und ^4He berichten O'Keefe et al., daß erst für θ_i zwischen 30° und 40° ein gespiegelter Strahl aus einem diffusen Untergrund auftaucht, dessen Intensität dann mit flacher werdendem Einfall zunimmt. Der genauere Vergleich von ^3He - und ^4He -Strahlen mit $T_B = 300\text{K}$ zeigt aber, daß bei dem leichteren ^3He der gespiegelte Strahl schon bei kleinerem Einfallswinkel aus dem Untergrund hervortritt und für größere θ_i mehr als doppelt so intensiv wird als bei ^4He .

Für die im vorliegenden Experiment untersuchten, noch leichteren Gase H_1 und D_1 gleicher Strahltemperatur setzt sich dieser Trend also verstärkt fort, sodaß sich für den ganzen Winkelbereich von θ_i relativ hohe gespiegelte Intensität ergibt. Allerdings wird zwischen D_1 und H_1 kein wesentlicher Unterschied mehr beobachtet.

Bemerkenswert in diesem Vergleich ist auch, daß im Gegensatz zu den He-Messungen von O'Keefe et al. mit

H_1 kein und mit D_1 höchstens ein ganz schwacher $\cos$ -Untergrund festgestellt werden konnte. Man kann also auf eine mit der Masse zunehmende diffuse Streuung schließen, die auch verstanden werden kann, denn bei gegebener konstanter Einfallsenergie nimmt der Impuls des stoßenden Teilchens proportional zur Wurzel aus der Masse zu, das heißt aber, es wird wahrscheinlicher, daß ein Strahlteilchen nach einem inelastischen Stoß mit der Oberfläche in dem Oberflächenpotential eingefangen wird und erst nach einer gewissen Verweilzeit $\cos$ -förmig abgedampft wird.

Bei den hier angestellten Vergleichen darf allerdings nicht vergessen werden, daß wie in Abschnitt 3.2 besprochen, gewisse Unterschiede in der Oberflächenbedeckung bestehen können.

Die Moleküle H_2 und D_2 zeigten im Vergleich zu He anormales Verhalten, das O'Keefe et al. auf inelastische Wechselwirkung der Rotationszustände der Moleküle mit der Oberfläche zurückführen. Sie eignen sich deshalb weniger für Vergleiche der gespiegelten Intensitäten.

Gut stimmt die in diesem Experiment gefundene Intensität in Spiegelrichtung überein mit 50 % gespiegelter H_1 -Intensität, die von Johnson¹⁵ aus der Blaufärbung von MoO_3 -Platten abgeschätzt wurden.

Ein gespiegelter Strahl ähnlich hoher Intensität wurde bisher nur von Weinberg und Merrill²⁷ bei der Streuung von He an Wolframkarbid beobachtet,

sie erreichten mit 57 % gespiegelter Intensität fast die in diesem Experiment gefundenen Maximalwerte.

5.3 Abhängigkeit der Winkelverteilungen von der Oberflächentemperatur

Die Änderung der Winkelverteilungen der gestreuten Atome bei Erhöhung der LiF-Oberflächentemperatur wurde mit atomarem Wasserstoff untersucht.

Gut aufgelöste $(\pm 1, 0)$ -Beugungsmaxima wurden nur bei tiefen Streuflächentemperaturen ($T_{SF} = 250K$) gefunden. Mit zunehmender Temperatur des LiF-Kristalls wird der gespiegelte Strahl verbreitert und die Beugungsmaxima verlieren an Intensität. Sie werden schließlich ganz überdeckt von einer breiten Verteilung, die den gespiegelten Strahl umgibt. Dieses Verhalten der Beugungsmaxima ist in Fig. 11 für senkrechten Einfall dargestellt.

Den Einfluß höherer Streuflächentemperatur auf den gespiegelten Strahl sieht man besser anhand von Fig. 12, die die Winkelverteilungen für $\theta_i = 10^\circ$ zeigt.

Bei $T_{SF} = 720K$ ist der gespiegelte Strahl von einer breiten Verteilung umgeben, aber in der Mitte existiert weiterhin ein scharfer Strahl in Spiegelrichtung, der die Breite des einfallenden Strahls hat, dessen Intensität jedoch stark abgenommen hat. Mit abnehmender Oberflächentemperatur beginnt die breite Verteilung zu verschwinden und der scharfe Strahl in Spiegelrichtung wird intensiver.

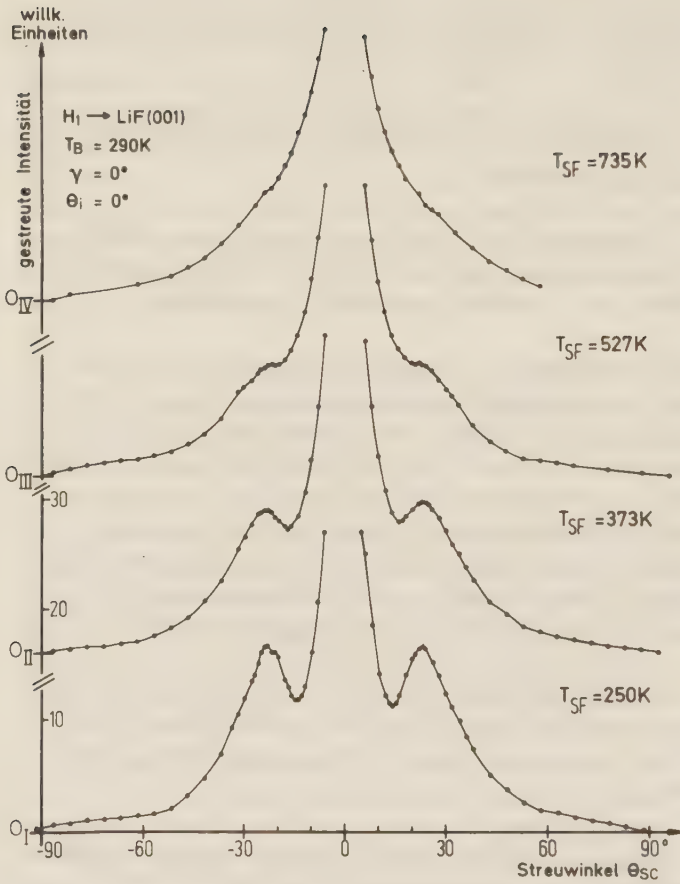


Fig. 11 Winkelverteilungen der bei verschiedenen Oberflächentemperaturen T_{SF} gestreuten Atome eines senkrecht auf die LiF-Oberfläche einfallenden H_1 -Strahls.

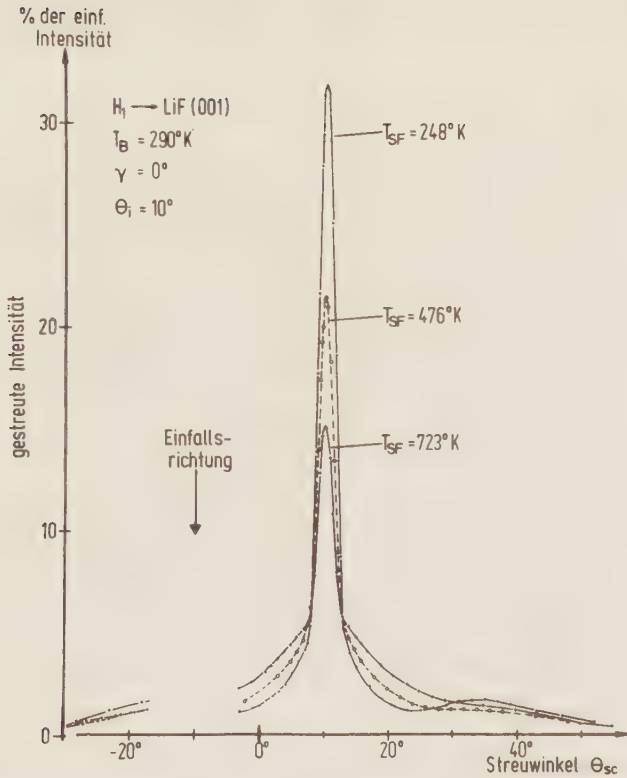


Fig. 12 Winkelverteilungen der an der LiF-Oberfläche gestreuten Atome eines unter $\theta_i = 10^\circ$ einfallenden H_1 -Strahls; aufgenommen bei drei verschiedenen Oberflächentemperaturen T_{SF} .

Es zeigt sich also, daß der elastisch gestreute Teil des einfallenden Strahls, d.h. die Intensität im gespiegelten Strahl und in den ersten Beugungsordnungen, stark von der Streuflächentemperatur abhängt.

Mit der Annahme, daß bei senkrechtem Einfall in die vier Beugungsordnungen ($\pm 1, 0$) und ($0, \pm 1$) die gleiche Intensität gestreut wird und daß sich diese Aufteilung der gestreuten Intensität nicht wesentlich ändert, wenn man um 10° vom senkrechten Einfall weggeht, kann man bei $\theta_i = 10^\circ$ den elastisch gestreuten Anteil grob abschätzen. Da sich die Beugungsverteilung wegen der Geschwindigkeitsverteilung im Strahl eigentlich aus vielen nebeneinander gebeugten Strahlen zusammensetzt, muß man dazu die Flächen der in der Einfallsebene gemessenen Beugungsverteilungen aufsummieren und mit der Fläche des gespiegelten Strahls vergleichen. Der gespiegelte Strahl wiederum kann mit dem einfallenden Strahl verglichen werden. Man schätzt so ab, daß bei $\theta_i = 10^\circ$ und $T_{SF} = 250K$ etwa $4 \times 12 \%$ der Teilchen in die ersten Beugungsordnungen und 33% in den gespiegelten Strahl gestreut werden. Das ergibt mit einem anzunehmenden Fehler von 10% als elastisch gestreuten Anteil der Intensität

$$I_{el}(\theta_i = 10^\circ; T_{SF} = 250K) = (80 \pm 10) \%$$

Bei hoher Streuflächentemperatur ($T_{SF} = 720K$) ist die Abschätzung noch schwieriger, da die eventuell noch vorhandenen ersten Beugungsordnungen überdeckt werden von der breiten Verteilung, die den gespiegelten Strahl umgibt. Nimmt man aber an, daß die

Intensität in der ersten Beugungsordnung etwa im gleichen Maße abnimmt wie im gespiegelten Strahl, so erhält man für den elastisch gestreuten Anteil:

$$I_{el}(\Theta_i = 10^\circ; T_{SF} = 720K) = (30 \pm 10) \%$$

Während also bei $T_{SF} = 250K$ fast alle Atome elastisch gestreut werden, geht bei $T_{SF} = 720K$ ein großer Teil der Atome nach inelastischen Stößen in die breite Verteilung, die den gespiegelten Strahl umgibt. Bei hoher Kristalltemperatur reicht es also nicht mehr aus, nur die elastische Streuung an einem stabilen und regelmäßigen Atomgitter an der Kristalloberfläche zu betrachten, vielmehr bildet die Wechselwirkung mit den Gitterschwingungen einen wesentlichen Teil des Streumechanismus.

Die breite Verteilung, die den gespiegelten Strahl umgibt, kann somit erklärt werden durch die Überlagerung der verschiedenen möglichen Phononenerzeugungs- und Vernichtungsprozesse, wobei die breite Geschwindigkeitsverteilung im Strahl noch wesentlich zur Verschmierung dieser Streuverteilung mit Phononenbeteiligung beiträgt.

Bei der Streuung eines He-Düsenstrahls mit sehr schmaler Geschwindigkeitsverteilung an einer $150K$ kalten LiF-Oberfläche ist es B.R. Williams²⁸ vor kurzem gelungen in der Nähe der elastisch gestreuten, gebeugten Strahlen gut aufgelöste Maxima nachzuweisen, die durch die Vernichtung und Erzeugung einzelner Oberflächenphononen zustande kommen.

Beschrieben wird ein solcher inelastischer Prozess durch folgende Gleichungen für Impuls und Energie

$$\underline{K}_q = \underline{K} + \underline{G} \pm \underline{q} \quad (38)$$

und

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m} \pm \hbar \omega_q \quad (39)$$

Dabei ist $\underline{K}_q$ die Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche nach der Wechselwirkung mit einem Oberflächenphonon, dessen Impuls $\underline{q}\hbar$ und dessen Energie $\hbar\omega_q$ ist.

5.4 Gespiegelt_reflektierte_Intensität_bei_höheren_Oberflächentemperaturen (Debye-Waller-Faktor)

Bei höheren Oberflächentemperaturen wurde mit H_1 auch die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Einfallswinkel untersucht. Das Ergebnis ist in Fig. 13 dargestellt, wobei als gespiegelte Intensität im Gegensatz zu Fig. 10 nur die Intensität über der breiten, inelastischen Verteilung (siehe Fig. 12) aufgetragen ist, d.h. von der in Spiegelrichtung gemessenen Intensität ist die inelastische Intensität abgezogen, die sich aus der Extrapolation der Flanken der breiten Verteilung zur Strahlmitte hin ergibt.

Die Kurven haben im wesentlichen die gleiche Form, wie bei niedriger Oberflächentemperatur T_{SF} , nur hat die Intensität nahezu im ganzen Winkelbereich

von θ_i mit steigender T_{SF} abgenommen. Eine Ausnahme bildet nur der Winkelbereich $\theta_i > 70^\circ$. Hier ist eine Verschiebung des einsetzenden Intensitätsabfalls zu größeren Einfallswinkeln hin zu beobachten.

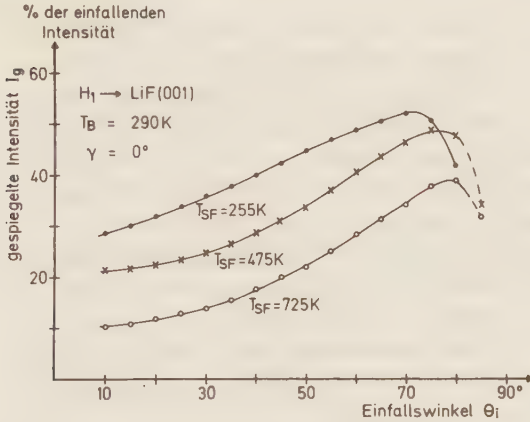


Fig. 13 Streuung eines H_1 -Strahls an einer LiF-Oberfläche; Abhängigkeit der elastisch in Spiegelrichtung reflektierten Intensität vom Einfallswinkel θ_i , gemessen bei drei verschiedenen Oberflächentemperaturen T_{SF} .

Die Änderung der gespiegelten Intensität mit T_{SF} sollte im wesentlichen durch den schon vorher eingeführten Debye-Waller-Faktor (DWF) beschrieben werden. Nimmt man noch an, daß auch die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Einfallswinkel zum größten Teil durch den DWF bestimmt wird, so kann man für die gespiegelte Intensität folgenden Ansatz machen:

$$I_E(\theta_i, T_{SF}) = KI_0 \exp \{ -[\Delta k_z(\theta_i)]^2 \langle u_z^2(T_{SF}) \rangle \} \quad (40)$$

Dabei ist I_0 die einfallende Intensität und die Konstante K gibt an, welcher Teil von I_0 bei $DWF=1$ in den gespiegelten Strahl ginge.

Nach J.L. Beeby²⁹ muß nun im Impulsübertrag $\Delta k_z \cdot \hbar$ derjenige Wellenvektor verwendet werden, der sich nach der Beschleunigung des einfallenden Atoms im anziehenden Oberflächenpotential der Tiefe D ergibt. Als Grund dafür kann man anführen, daß der anziehende Teil des Oberflächenpotentials verhältnismäßig langreichweitig ist und durch die Wechselwirkung des anfliegenden Teilchens mit mehreren Oberflächenatomen zustande kommt, sodaß über die Schwingungszustände der einzelnen Oberflächenatome gemittelt wird. Erst im steilen abstoßenden Teil des Potentials merkt das Teilchen etwas von den Schwingungen einzelner Atome.

Es gilt also

$$(\Delta k_z)^2 = [2(k_0 \cos \theta_i + k_D)]^2 \quad (41)$$

dabei ist

$$k_0 = \frac{2}{\hbar} \sqrt{m k_B T_B} \quad (42)$$

und

$$k_D = \frac{\sqrt{2mD}}{\hbar} \quad (43)$$

mit $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ kgm}^2/\text{sec}^2\text{K}$ (Boltzmann-Konst.)

Weiter kann nach Beeby bei Oberflächentemperaturen nahe der Debye-Temperatur T_D für die mittlere

quadratische Auslenkung der Oberflächenatome folgende Näherung verwendet werden:

$$\langle U_z^2 \rangle = \frac{3\hbar^2 T_{SF}}{M k_B T_D^2} \quad (44)$$

M ist hier die Masse der Oberflächenatome.

Einsetzen von (41) und (44) in (40) ergibt:

$$I_g/I_o = K \exp \left(- \frac{12k_o^2 (\cos\theta_i + k_D/k_o)^2 \hbar^2 T_{SF}}{M k_B T_D^2} \right) \quad (45)$$

und daraus folgt:

$$- \ln(I_g/I_o) = - \ln K + \frac{12 k_o^2 \hbar^2}{M k_B T_D^2} (\cos\theta_i + k_D/k_o)^2 T_{SF} \quad (46)$$

Trägt man also die gemessene Intensität auf in der Form

$$- \ln (I_g/I_o) = f ([\cos\theta_i + k_D/k_o]^2 T_{SF}) \quad (47)$$

so sollte sich eine Gerade ergeben, aus deren Steigung die Debye-Temperatur bestimmt werden kann.

Das Ergebnis dieser Auftragung ist in Fig. 14 wiedergegeben. Zur Berechnung von k_D wurde dabei die Tiefe $D = 17,8$ meV des Morse-Potentials verwendet, wie es in den folgenden Abschnitten aus den beobachteten gebundenen Oberflächenzuständen bestimmt wird.

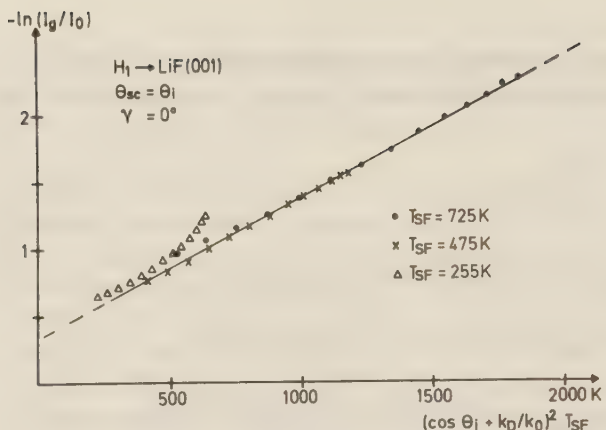


Fig. 14 Logarithmus der Intensität in Spiegelrichtung aufgetragen in der in Gleichung (47) gegebenen Abhängigkeit von Einfallswinkel Θ_i und Oberflächentemperatur T_{SF} . Die eingezeichnete Gerade dient zur Bestimmung des Debye-Waller-Faktors.

Es zeigt sich, daß bei den höheren Oberflächentemperaturen $T_{SF} = 725\text{K}$ und $T_{SF} = 475\text{K}$, die umgerechneten Meßpunkte sehr gut auf einer einzigen Geraden liegen. Die zu $T_{SF} = 255\text{K}$ gehörenden Meßpunkte zeigen dagegen größere Abweichungen von dieser Geraden, was darauf hindeutet, daß bei dieser tiefen Temperatur die möglichen Beugungsordnungen eine größere Rolle bei der elastischen Streuung spielen und die schon vorher diskutierte Umverteilung der Intensität in den Beugungsordnungen nicht unwesentlich zur Änderung der gespiegelten Intensität mit dem Einfallswinkel beiträgt.

Aus der Steigung der eingezeichneten Geraden erhält man mit Hilfe von Gleichung (46) eine Debye-

Temperatur (die jedoch noch korrigiert werden muß, siehe unten) von

$$T_D = 832K$$

und aus dem Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse ($T_{SF} = 0$) ergibt sich

$$- \ln K = 0,33$$

oder

$$K = 0,72$$

Als Masse der Oberflächenatome ist hier die Masse der Fluoratome verwendet, die Verwendung der Masse von Sauerstoffatomen oder Wassermolekülen würde zu keinen großen Änderungen von T_D führen.

Berücksichtigt man das anziehende Potential bei der Berechnung von Δk_z nicht, so ergeben sich für die drei Oberflächentemperaturen drei stark gegeneinander verschobene Kurven, die schlechter durch Geraden angenähert werden können.

Die hier gefundene Oberflächen-Debye-Temperatur von 832K muß noch genauer diskutiert werden. Dieser Wert ist viel zu hoch, um als reale Debye-Temperatur einer LiF-Oberfläche betrachtet werden zu können. Nach bisherigen Erfahrungen liegen die Oberflächen-Debye-Temperaturen etwa 10 bis 30 % tiefer als die Volumen-Debye-Temperaturen des entsprechenden Materials, sodaß man für die LiF-Oberfläche ein T_D zwischen 500K und 650K erwarten würde. Die Volumen-Debye-Temperatur von LiF liegt in dem untersuchten

Temperaturbereich bei 700K.

Eine zu hohe Debye-Temperatur ist nach (44) äquivalent zu einer zu kleinen mittleren quadratischen Auslenkung der Oberflächenatome. Man muß also annehmen, daß in die Streuung der Atome nur eine effektive Auslenkung der Oberflächenatome eingeht, die kleiner ist als die, die man nach der Oberflächentemperatur erwarten würde. Der Grund hierfür liegt in folgendem:

Da der Abstand der streuenden Kristallbausteine etwa gleich dem Durchmesser der stoßenden Teilchen ist, kann nicht mehr angenommen werden, daß das anfliegende Atom im Stoßbereich eines einzigen Oberflächenteilchens auftritt. Berücksichtigt man diese Tatsache in einem Mittelungsverfahren³⁰, so ergibt sich mit

$$T_D = 530 \pm 50K$$

eine Debye-Temperatur, die in dem erwarteten Bereich liegt.

Es zeigt sich also, daß die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität von Einfallswinkel θ_1 und Oberflächentemperatur T_{SF} bei $T_{SF} \geq 500K$ recht gut durch einen effektiven DWF beschrieben werden kann. Der Faktor $K = 0,72$, der den Bruchteil der einfallenden Intensität angibt, der in den gespiegelten Strahl geht und dort dem DWF gehorcht, liegt im Rahmen der anderen Meßergebnisse.

5.5 Selektive Adsorption in der (1,0)-Beugungsordnung

Wird die Winkelverteilung der gestreuten Atome in engen Schritten vermessen, so zeigen sich Minima in den $(\pm 1,0)$ -Beugungsverteilungen. Die Streuwinkel, unter denen diese Minima erscheinen, verschieben sich in ganz regelmäßiger Weise mit dem Einfallswinkel. Fig. 15 zeigt für atomaren Wasserstoff einige dieser genau vermessenen Winkelverteilungen.

Minima dieses Typs wurden schon früher von Frisch und Stern^{4,5} bei der Streuung von He an LiF gefunden und erstmals von Lennard-Jones und Devonshire^{6,7} als selektive Adsorption in dem in Abschnitt 4.3 angegebenen Sinn gedeutet. Sie kommen also zustande durch resonanzartige Übergänge in gebundene Oberflächenzustände, wobei Beugung über einen bestimmten reziproken Gittervektor als Verbindung vom freien in den gebundenen Teilchenzustand dient.

Die hier beobachteten Minima kann man durch Hintereinanderschalten von zwei reziproken Gittervektoren erklären. Zuerst führen die Vektoren

$$\pm \underline{G}_1 = (\pm g, 0) = (\pm \frac{2\pi}{l}, 0) \quad (48)$$

in die in der Einfallsebene beobachteten $(\pm 1,0)$ -Beugungsordnungen. Wie schon im Abschnitt 4.2 gezeigt, ergibt sich damit für die Oberflächenkomponente $\underline{K}_{10}$ des Wellenvektors der gebeugten Welle:

$$\underline{K}_{10} = (k \sin \theta_i \pm g, 0) = (k \sin \theta_{sc\pm}, 0) \quad (15)$$

und daraus erhält man wieder die Beugungsgleichung

$$\sin \theta_{sc\pm} = \sin \theta_i \pm \lambda/l \quad (17)$$

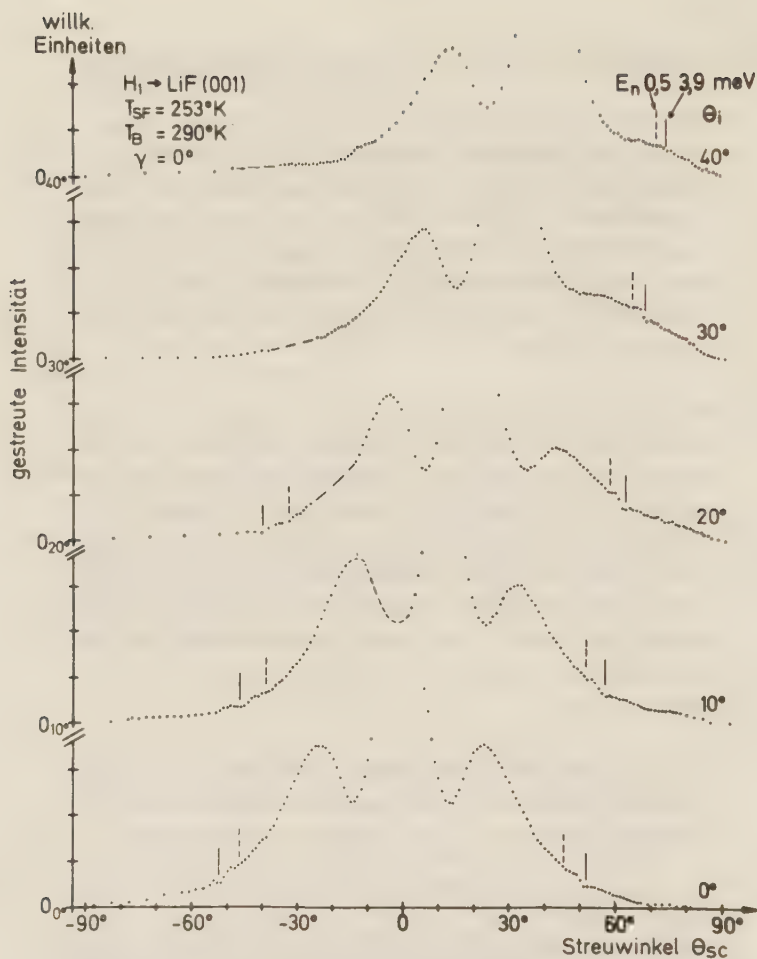


Fig. 15 $(\pm 1, 0)$ -Beugungsverteilungen gemessen für verschiedene Einfallswinkel θ_i bei der Streuung eines H_1 -Strahls an einer LiF-Oberfläche. Minima in den Beugungsverteilungen, die durch Übergänge in gebundene Oberflächenzustände erzeugt werden, sind durch Striche markiert und die zugehörigen Bindungsenergien E_n sind angegeben.

Das heißt, bei festem θ_i ist jeder einfallenden Wellenlänge oder auch jeder einfallenden Teilchenenergie in jeder der beiden Beugungsverteilungen ein bestimmter Beugungswinkel zugeordnet.

Ausgehend von diesen $(\pm 1, 0)$ -Beugungsordnungen führt der reziproke Gittervektor

$$\pm \underline{g}_2 = (0, \pm g) \quad (49)$$

zur nächst höheren Beugungsordnung, der $(\pm 1, \pm 1)$ -Ordnung.

Für die Oberflächenkomponente des Wellenvektors ergibt sich in diesem Fall

$$\underline{k}_{11} = (k \sin \theta_i \pm g, \pm g) = (k \sin \theta_{sc} \pm, \pm g) \quad (50)$$

und für das Quadrat der Komponente senkrecht zur Oberfläche erhält man

$$k_{11z}^2 = k^2 - k_{11}^2 = k^2 \cos^2 \theta_{sc\pm} - g^2 \quad (51)$$

Daraus errechnet sich für die Energie senkrecht zur Oberfläche

$$\begin{aligned} E_{11z} &= \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 \cos^2 \theta_{sc\pm} - g^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda'} \right)^2 \cos^2 \theta_{sc\pm} - 1 \right] \end{aligned} \quad (52)$$

Mit Hilfe von (17) läßt sich noch $1/\lambda$ eliminieren, sodaß schließlich gilt:

$$E_{11z} = \frac{h^2}{2ml^2} \left[\frac{\cos^2 \theta_{sc+}}{(\sin \theta_i - \sin \theta_{sc+})^2} - 1 \right] \quad (53)$$

Für hinreichend große Streuwinkel θ_{sc} in der $(\pm 1, 0)$ -Beugungsordnung kann nun E_{11z} negativ werden und so kann bei vorgegebenem Einfallswinkel θ_i für ganz bestimmte θ_{sc} die Bedingung für die Resonanz mit einem gebundenen Oberflächenzustand

$$E_{11z} = E_n < 0 \quad (54)$$

erfüllt werden und es können nach dem in Abschnitt 4.3 diskutierten Mechanismus Minima in der 1. Beugungsordnung entstehen.

Als Zusammenhang von Bindungsenergie E_n , Einfallswinkel θ_i und Streuwinkel θ_{min} unter dem ein Minimum erscheint, erhält man also

$$E_n = \frac{h^2}{2ml^2} \left[\frac{\cos^2 \theta_{min}}{(\sin \theta_i - \sin \theta_{min})^2} - 1 \right] \quad (55)$$

Die Lage der Minima in einer $(1, 0)$ Beugungsverteilung ist also unabhängig von der eingestrahnten Wellenlängenverteilung. Um die Minima beobachten zu können, ist es allerdings nötig, daß die eingestrahlte Verteilung so beschaffen ist, daß genügend Intensität in Richtung θ_{min} gebeugt wird.

Eine ähnliche Gleichung kann auch abgeleitet werden für den Fall, daß der zweite Beugungsprozeß wieder durch $\underline{G}_1$ hervorgerufen wird. Diese zwei hintereinandergeschalteten Vektoren $\underline{G}_1$ würden in die $(+2,0)$ -Beugungsordnung führen oder, falls dabei die Energie senkrecht zur Oberfläche negativ wird, auch wieder von der $(+1,0)$ -Ordnung in gebundene Oberflächenzustände.

Als Zusammenhang zwischen Bindungsenergie E_n , Einfallswinkel θ_i und Streuwinkel $\theta_{\min}$ ergibt sich in diesem Fall

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2ml^2} \left[\frac{\cos^2 \theta_{\min}}{(\sin \theta_i - \sin \theta_{\min})^2} \pm \frac{2 \sin \theta_{\min}}{(\sin \theta_i - \sin \theta_{\min})} - 1 \right] \quad (56)$$

In diesem Experiment wurden nur Minima des ersten Typs (d.h. von $(+1,0)$ -Ordnung durch $\underline{G}_2$ nach E_n) zwar relativ schwach, aber doch gut aufgelöst beobachtet, während solche des zweiten Typs (von $(+1,0)$ -Ordnung durch $\underline{G}_1$ nach E_n) höchstens ganz schwach angedeutet waren.

Der Grund für diese Beobachtung kann der gleiche sein, wie für die Feststellung, daß die $(1,1)$ -Beugungsordnung nur schwach und die $(2,0)$ -Beugungsordnung überhaupt nicht gefunden wurde. Das mehr oder weniger starke Vorhandensein einer Beugungsordnung hängt zum Teil ab von der Größe des entsprechenden Entwicklungskoeffizienten $v_G(z)$ des Potentials (2). Dieser Entwicklungskoeffizient geht aber nicht nur in das Übergangsmatrixelement

vom einfallenden Strahl in die $\underline{G}$ -te-Beugungsordnung ein, sondern auch in das Matrixelement, das vom einfallenden Strahl mittels des Vektors $\underline{G}$ in einen gebundenen Zustand führt.

Wendet man diese Überlegungen auf den hier zu diskutierenden Fall an, so ergibt sich: Aus den beobachteten Beugungserscheinungen kann angenommen werden, daß die Welligkeit des Oberflächenpotentials im wesentlichen durch $v_{1,0}(z)$ bestimmt wird, daß $v_{1,1}(z)$ relativ klein und $v_{2,0}(z)$ noch kleiner ist. Entsprechend kann man erwarten, daß die einfallenden Teilchen mit großer Wahrscheinlichkeit in die $(1,0)$ -Beugungsordnung gehen und daß die dazu konkurrierende Übergangswahrscheinlichkeit vom einfallenden Strahl in einen gebundenen Zustand über $\underline{G}_{11} = 1 \cdot \underline{G}_1 + 1 \cdot \underline{G}_2$ relativ klein, aber doch größer als über $\underline{G}_{20} = 2 \cdot \underline{G}_1 + 0 \cdot \underline{G}_2$ sein sollte. Wenn man diese Annahme über die Entwicklungskoeffizienten des Potentials macht, kann man also qualitativ verstehen, daß in der relativ intensiven $(1,0)$ -Beugungsordnung verhältnismäßig schwache Minima des ersten Typs und kaum Minima des zweiten Typs beobachtet werden.

Um die Zuordnung der beobachteten Minima zu bestimmten Oberflächenzuständen sicherzustellen, wurden außer den in Fig. 15 gezeigten Winkelverteilungen, die $(1,0)$ -Beugungsverteilungen noch bei zahlreichen dazwischen liegenden Einfallswinkeln aufgenommen. So zeigt Fig. 16 noch einen Satz von $(+1,0)$ -Beugungsverteilungen, wobei θ_1 in 1° -Schritten von 25° bis 34° variiert wurde.

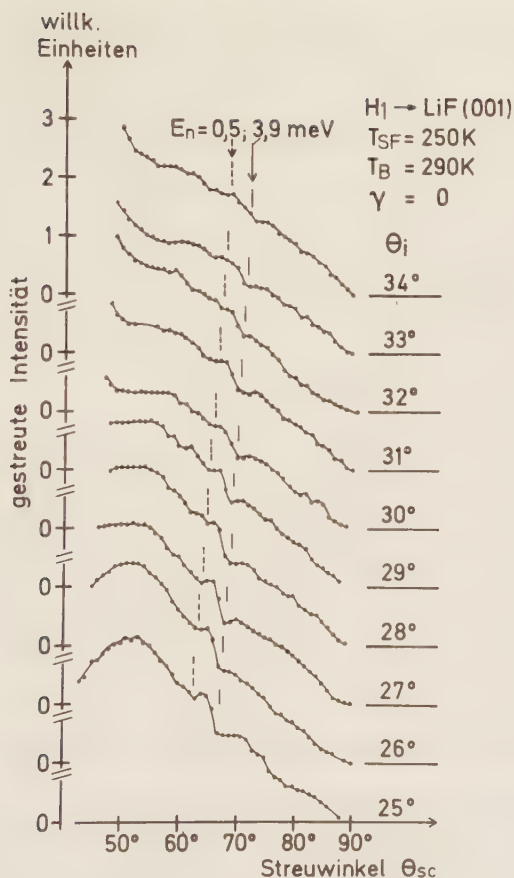


Fig. 16 (1.0)-Beugungsverteilungen gemessen mit atomarem Wasserstoff bei Einfallswinkeln θ_i zwischen 25° und 34° . Zwei Serien von Minima, die durch Übergänge in gebundene Oberflächenzustände kommen, sind markiert und die entsprechenden Bindungsenergien E_n sind angegeben.

Aus der Verschiebung von $\Theta_{\min}$ mit dem Einfallswinkel Θ_i können den hier für H_1 an LiF registrierten Minima zwei gebundene Oberflächenzustände zugeordnet werden mit den Bindungsenergien $(-0,5 \pm 0,5)$ meV und $(-3,9 \pm 0,4)$ meV. Die Marken in Fig. 15 und 16 geben die Beugungswinkel an, die den Bindungsenergien $-0,5$ meV bzw. $-3,9$ meV entsprechen. Den Grund für den relativ großen Fehler in der Energie des ersten Zustands sieht man leicht aus Gleichung (55), denn hierin entspricht bei kleinem E_n einer kleinen Änderung in $\Theta_{\min}$ einer relativ große Änderung in der Bindungsenergie E_n .

Die gleichen Messungen, wie sie eben für H_1 beschrieben wurden, wurden auch mit D_1 durchgeführt. Fig. 17 zeigt auch dazu eine Serie von Winkelverteilungen. Es ergaben sich wieder zwei Folgen von Minima, denen zwei gebundene Oberflächenzustände mit den Bindungsenergien $-0,5 \pm 0,3$ meV und $-2,4 \pm 0,2$ meV entsprechen. Ansonsten gelten für D_1 die gleichen Aussagen wie für H_1 .

5.6 Selektive Adsorption im gespiegelt reflektierten Strahl

Bisher wurden Übergänge beschrieben, die durch zwei hintereinandergeschaltete reziproke Gittervektoren $\underline{G}_1$ und $\underline{G}_2$ zustande kommen und Minima in der $(\pm 1, 0)$ -Beugungsordnung erzeugen. Bei hinreichend flachem Einfall kann auch schon ein reziproker Gittervektor $\underline{G}_1 = (g, 0)$ oder $\underline{G}_2 = (0, g)$ direkt vom einfallenden, bzw. gespiegelten Strahl in einen gebundenen Zustand führen.

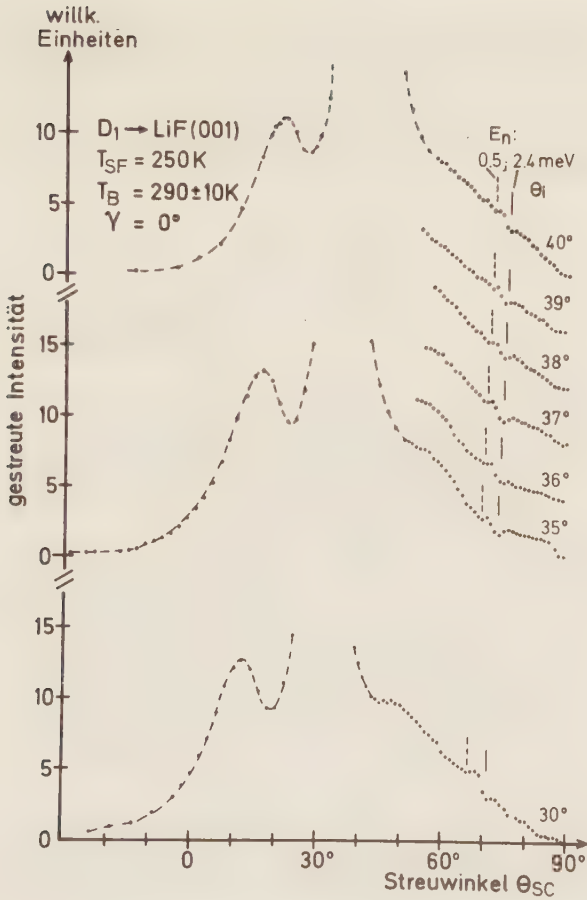


Fig. 17 $(\pm 1, 0)$ -Beugungsverteilungen gemessen mit atomarem Deuterium bei Einfallswinkeln θ_i zwischen 30° und 40° . Zwei Serien von Minima, die durch Übergänge in gebundene Oberflächenzustände erzeugt werden, sind markiert und die zugeordneten Bindungsenergien E_n sind angegeben.

und damit ergibt sich bei Beugung mit $\underline{G}_1$ für die Energie senkrecht zur Streufläche

$$\begin{aligned} E_{G_1} &= \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_{G_1}^2) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k^2 \sin^2 \theta_i - 2k g \sin \theta_i \cos \gamma - g^2) \quad (58) \\ &= \frac{\hbar^2}{2m l^2} \left[\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 \cos^2 \theta_i - 2\left(\frac{1}{\lambda}\right) \sin \theta_i \cos \gamma - 1 \right] \end{aligned}$$

Bei Beugung mit $\underline{G}_2$ ist in (58) nur γ durch $90^\circ - \gamma$ zu ersetzen, das heißt, die Gleichung für E_G hat die selbe Form wie die Gleichung für E_{G_1} , nur ist $\cos \gamma$ durch $\sin \gamma$ zu ersetzen.

Für hinreichend flachen Einfall, d.h. für hinreichend großes θ_i , wird E_G negativ und bei festgehaltenem θ_i kann die Resonanzbedingung

$$E_G = E_n < 0 \quad (59)$$

durch Variation von γ erfüllt werden.

Mißt man also bei festem Einfallswinkel die gespiegelte Intensität in Abhängigkeit von γ , so kann man wieder Minima erwarten, für die folgender Zusammenhang besteht zwischen Bindungsenergie E_n , Einfallswinkel θ_i und Azimuthwinkel $\gamma_{\min}$, unter dem ein Minimum erscheint:

$$E_n = \frac{\hbar^2}{2m l^2} \left[\left(\frac{1}{\lambda}\right)^2 \cos^2 \theta_i - 2\left(\frac{1}{\lambda}\right) \sin \theta_i \cos \gamma_{\min} - 1 \right] \quad (60)$$

Aus Gleichung (60) bzw. Fig. 18 sieht man schnell die Symmetrieeigenschaften der zu erwartenden Minima:

- a) Sie müssen symmetrisch zu $\gamma = 0$ erscheinen, wenn G_1 in den gebundenen Zustand mit E_n führt, denn $\gamma = + \gamma_{\min}$ und $\gamma = - \gamma_{\min}$ führen zu einem gleichlangen K_{G_1} , d.h. zur gleichen Energie senkrecht zur Oberfläche. In (60) ergibt sich das gleiche aus der Symmetrie der cos-Funktion: $\cos \gamma_{\min} = \cos(-\gamma_{\min})$.
- b) Sie müssen symmetrisch zu $\gamma = 45^\circ$ erscheinen, denn wenn G_1 bei $\gamma = \gamma_1$ zu einem gewissen K_G führt, so führt G_2 bei $90 - \gamma' = \gamma_1$ zu dem gleichen K_G . Die Energie senkrecht zur Oberfläche ist also auch gleich bei $\gamma = \gamma_1$ und bei $\gamma' = 90^\circ - \gamma_1$. Diese beiden Winkel liegen aber gerade symmetrisch zu $\gamma = 45^\circ$. In Gleichung (60) kommt diese Symmetrie darin zur Ausdruck, daß sie für $\cos \gamma_{\min}$ und genauso für $\sin \gamma_{\min}$ erfüllt sein muß und diese beiden Funktionen gehen ja gerade bei Spiegelung um $\gamma = 45^\circ$ auseinander hervor.
- c) Da das Beugungsgitter bei Drehung um 90° in sich selbst übergeführt wird, müssen die Minima auch symmetrisch zu allen Werten von γ sein, die sich ergeben, wenn man zu $\gamma = 0$ bzw. $\gamma = 45^\circ$ ganzzahlige Vielfache von 90° addiert.

In Fig. 19 und Fig. 20 ist nun dargestellt, wie sich die gespiegelte Intensität bei H_1 bzw. D_1 mit dem Azimuthwinkel γ ändert.

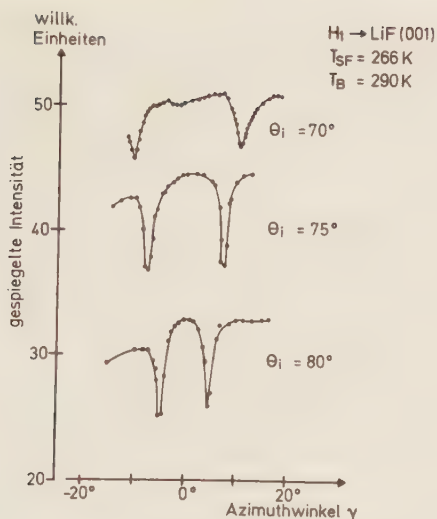


Fig. 19 Abhängigkeit der gespiegelten H_1 -Intensität vom Winkel γ zwischen Einfallsebene und $\langle 110 \rangle$ -Kristallrichtung. Die beobachteten Minima kommen durch Übergänge der Atome in einen Oberflächenzustand mit der Bindungsenergie $-12,3 \text{ meV}$ zustande.

Für H_1 wurde genau eine Serie von Minima gefunden. Die Minima treten symmetrisch zu $\gamma = 0$ auf und verschieben sich mit abnehmendem Einfallswinkel zu größeren Werten von γ . Am stärksten ausgeprägt sind die Minima bei $\theta_i = 80^\circ$ und 75° ; bei weiter abnehmendem Einfallswinkel, d.h. bei steilerem Einfall, werden die Minima flacher und breiter und sind bei $\theta_i = 60^\circ$ ganz verschwunden, obwohl der Übergang hier energetisch immer noch möglich wäre. Für Werte von γ , die über den in Fig. 19 gezeigten Winkelbereich hinausgehen, konnten keine weiteren Minima nachgewiesen werden.

Aus der Verschiebung mit Θ_i kann den beobachteten Minima ein Oberflächenzustand mit der Bindungsenergie $-12,3 \pm 0,3$ meV zugeordnet werden. Dabei wurde in Gleichung (60) mit der häufigsten Wellenlänge im Strahl $\lambda_h = 1,15 \text{ \AA}$ gerechnet.

Da bei einer bestimmten Bindungsenergie E_n der Winkel $\gamma_{\min}$ von der eingestrahlten Wellenlänge abhängt, sollte die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung im Strahl im allgemeinen zu einer Verbreiterung der Minima führen. Es zeigt sich aber, daß sich bei $\Theta_i \approx 80^\circ$ die mit verschiedenen Wellenlängen berechneten Kurven $E_n = f(\gamma_{\min})$ alle nahezu in einem Punkt schneiden. Dieser Punkt liegt nahe bei $E_n = -12$ meV, das heißt, wenn ein Zustand mit dieser Bindungsenergie existiert, führen alle Wellenlängen im Strahl zu einem Minimum an der gleichen Stelle $\gamma_{\min}$. Dieser Effekt kann ein Grund für das Auftreten so scharfer Minima bei $\Theta_i = 80^\circ$ und 75° sein. Bei anderen Bindungsenergien ist der Bereich von $\gamma_{\min}$, der der Wellenlängenverteilung im Strahl entspricht, viel breiter. Man kann so auch verstehen, daß sich die Minima zu den beiden Zuständen mit $E_n = -0,5$ meV und $-3,9$ meV, die näher bei $\gamma = 0$ erscheinen sollten, überlappen und deshalb nicht aufgelöst werden konnten.

Andererseits kann der Zustand mit $E_n = -12,3$ meV kein Minimum in der (1,0)-Beugungsordnung erzeugen, denn wie Gleichung (55) mit $\Theta_{\min} = 90^\circ$ zeigt, werden hier nur Zustände mit Bindungsenergien bis -10 meV erreicht.

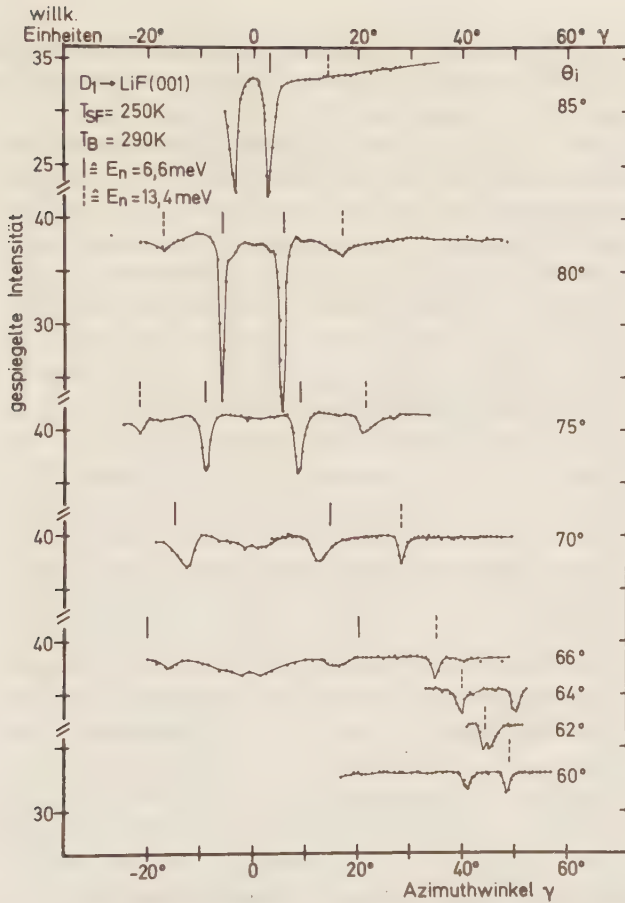


Fig. 20 Abhängigkeit der gespiegelten D_1 -Intensität vom Winkel γ zwischen Einfallsebene und $\langle 110 \rangle$ -Richtung, gemessen bei verschiedenen Einfallswinkeln θ_i . Die zwei markierten Folgen von Minima kommen zustande durch Übergänge in gebundene Oberflächenzustände mit den Bindungsenergien E_n .

Wie Fig. 20 zeigt, wurden mit atomarem Deuterium im Gegensatz zu Wasserstoff zwei Folgen von Minima gefunden, denen zwei weitere Oberflächenzustände zugeordnet werden können. Die Bindungsenergien dieser Zustände sind $-6,6 \pm 0,2$ meV und $-13,4 \pm 0,2$ meV. Neben der Symmetrie um $\gamma = 0$ konnte hier auch die erwartete Symmetrie um $\gamma = 45^\circ$ nachgewiesen werden.

Auch hier fällt auf, daß die Minima nur in einem relativ kleinen Bereich von Θ_i auftreten, obwohl die zugehörigen Übergänge in einem weit größeren Bereich energetisch erlaubt wären. So sind die zu $E_n = -6,6$ meV gehörenden Minima bei $\Theta_i = 85^\circ$ und 80° am stärksten ausgeprägt und werden dann mit abnehmendem Θ_i flacher, um schließlich bei $\Theta_i \approx 65^\circ$ ganz zu verschwinden. Dabei beobachtet man mit dem Flacherwerden der Minima auch eine Abweichung von $\gamma_{\min}$ vom erwarteten Wert (Marken bei $\Theta_i = 70^\circ$ und 66°) zu $\gamma = 0$ hin. Ähnliches wurde auch mit H_1 beobachtet. Inwieweit diese Abweichung und das Verschwinden der Minima in gewissen Winkelbereichen dadurch bedingt ist, daß die Übergangswahrscheinlichkeit in einen gebundenen Zustand von dessen Bindungsenergie, sowie vom Azimuthwinkel und Einfallswinkel zusammen mit der eingestrahlten Wellenlänge abhängt, kann vielleicht in einem weiteren Experiment mit einem geschwindigkeitselektierten Atomstrahl geklärt werden. Mit so einem Strahl sollte es auch möglich sein, die näher bei $\gamma = 0$ liegenden Minima aufzulösen, die zu den Zuständen mit kleineren Bindungsenergien gehören. In Ansätzen zeigte sich diese Möglichkeit schon, wenn durch Einschalten des 4-Pol-Magneten eine teilweise Geschwindigkeitsfokussierung im Strahl (siehe Anhang I) erreicht wurde.

5.7 Bindungsenergien der Oberflächenzustände und Form des Gas-Oberflächenpotentials

In der folgenden Tabelle I sind nocheinmal die Bindungsenergien aller Oberflächenzustände, wie sie sich aus den Minima in der (1,0)-Beugungsordnung und in der gespiegelten Intensität ergaben, zusammengestellt. Dabei sind die Bindungsenergien vom tiefsten Zustand aufwärts mit E_0 , E_1 , usw. durchnummeriert.

Zustand	Bindungsenergien in meV	
	H_1	D_1
E_0	$- 12,3 \pm 0,3$	$- 13,4 \pm 0,2$
E_1	$- 3,9 \pm 0,4$	$- 6,6 \pm 0,2$
E_2	$- 0,5 \pm 0,5$	$- 2,4 \pm 0,2$
E_3		$- 0,5 \pm 0,3$

Tabelle I: Bindungsenergien der Oberflächenzustände der Gasatome H_1 und D_1 an einer LiF (001) Oberfläche

Nach der in Kapitel 4 beschriebenen Streutheorie sollten sich die in Tabelle I zusammengestellten Bindungsenergien als Energieniveaus in dem konstanten Anteil $v_0(z)$ des Oberflächenpotentials,

das die Wasserstoff- bzw. Deuteriumatome mit der LiF-Oberfläche bilden, ergeben.

Für dieses gemittelte Gas-Oberflächenpotential kann man nun wie Devonshire ⁷, Cabrera et al. ¹⁰ und Goodman ¹¹ die in Gleichung (24) angegebene Morse-Funktion ansetzen. Da der darin erscheinende Abstandsparameter z_m nur eine Verschiebung des Potentials längs der z-Achse bewirkt und deshalb auf die Energieniveaus keinen Einfluß hat, wird er im Folgenden gleich 0 gesetzt. Das ist gleichbedeutend mit der Annahme, daß das Potentialminimum bei $z = 0$ liegt.

Das angesetzte Potential hat somit die Form:

$$U(z) = D \{ \exp(-2\kappa z) - 2 \exp(-\kappa z) \} \quad (61)$$

Die Energieniveaus in diesem Potential sind gegeben durch

$$E_n = - (d - n - 1/2)^2 \kappa^2 / 2m \quad (62)$$

dabei ist

$$d = \sqrt{2mD} / \kappa \quad (63)$$

und $n = 0, 1, 2, \dots$ mit $n \leq d - 1/2$

Der Wert des reziproken Reichweitenparameters κ kann somit aus den Bindungsenergien von zwei benachbarten Zuständen berechnet werden, denn aus (62) folgt:

$$\kappa = (\sqrt{-E_n} - \sqrt{-E_{n+1}}) \sqrt{2m} / \hbar \quad (64)$$

Ist K bestimmt, so erhält man die Potentialtiefe D mit Hilfe der Gleichungen (62) und (63), wenn man annimmt, daß der tiefste beobachtete Zustand auch tatsächlich der tiefste Zustand in dem gegebenen Oberflächenpotential ist. Man ordnet also den Zuständen E_0 in Tabelle I auch die Quantenzahl $n = 0$ der Gleichung (62) zu.

Bestimmt man nun nach dem eben beschriebenen Verfahren aus den experimentell gefundenen Bindungsenergien K und D für H_1 und auch für D_1 , so zeigt sich, daß sich innerhalb der Meßgenauigkeit für beide Gase die gleichen Potentialparameter, nämlich

$$K = 1,04 \text{ \AA}^{-1} ; D = 17,8 \text{ meV}$$

ergeben und daß alle sieben Bindungsenergien sehr gut durch die Energieniveaus ein und desselben Potentials reproduziert werden können. Ein Vergleich von experimentell bestimmten Bindungsenergien und berechneten Energieniveaus ist in Fig. 21 gegeben.

Damit konnte mit Wasserstoff- und Deuteriumatomen experimentell bestätigt werden was Goodman¹¹ in seinen Rechnungen zum Vergleich der Streuung von ^3He und ^4He an LiF annimmt, daß nämlich Atome mit gleicher Elektronenhülle (auch wenn sie sich in der Masse unterscheiden) mit der LiF-Oberfläche das gleiche Potential bilden, daß sich aber die Leitern der Energieniveaus von gebundenen Zuständen dieser verschiedenen Atome in dem einheitlichen Potential auf Grund der verschiedenen Masse unter Umständen stark unterscheiden.

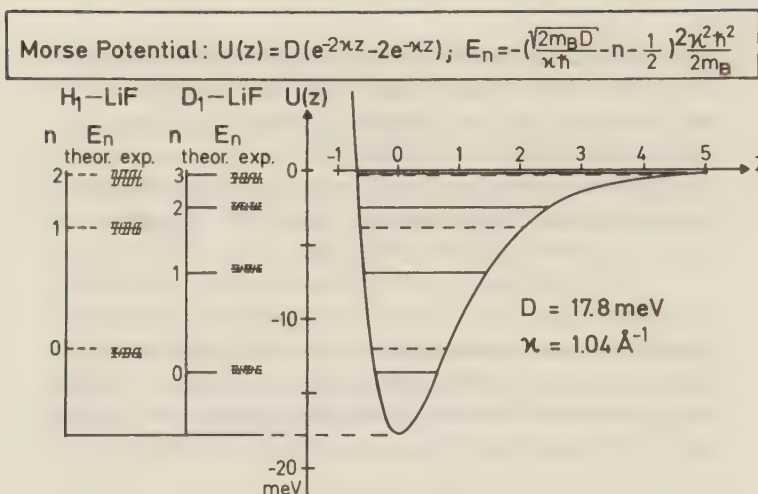


Fig. 21 Morse-Potential für die Gas-Oberflächen-Wechselwirkung der Systeme H_1-LiF und D_1-LiF . Die linke Seite zeigt, daß die Energieniveaus dieses Potentials die experimentell bestimmten Bindungsenergien sehr gut reproduzieren.

Um einen Vergleich mit dem Oberflächenpotential eines anderen Gas-LiF-Systems zu geben, sind in Tabelle II die in diesem Experiment bestimmten Potentialparameter zusammen mit den von Devonshire⁷ und Goodman¹¹ aus Meßdaten von Frisch und Stern^{4,5} für 4He an LiF berechneten Parametern dargestellt.

System	$\kappa/\text{\AA}^{-1}$	d	D/meV
H ₁ - LiF	1.04	2,81	17.8
D ₁ - LiF	1.04	3,98	17.8
He - LiF	1.10	3,48	7.84

Tabelle II: Parameter des Morse-Potentials verschiedener Gas-LiF-Oberflächen-Systeme

In der Reichweite des Potentials und auch in der Zahl der gebundenen Zustände, gegeben durch κ bzw. d, unterscheiden sich diese drei Systeme also nicht wesentlich. Der Hauptunterschied besteht in der Potentialtiefe D, denn die ergibt sich für H₁ und D₁ um einen Faktor 2,3 größer als für He.

Diese unterschiedliche Potentialtiefe muß zustande kommen durch eine unterschiedliche Stärke der anziehenden Wechselwirkung zwischen H₁ bzw. He und den Oberflächenatomen. Nimmt man nun an, daß diese Wechselwirkung für beide Gase durch Van der Waals - Kräfte gegeben ist, so sollten sich die Potentialtiefen etwa wie die elektrischen Polarisierbarkeiten $\propto$ der jeweiligen Atome verhalten, denn alle Beiträge zur Van der Waals - wechselwirkung sind proportional zu $\propto$.

Im Rahmen dieser Abschätzung stimmen die Potentialtiefen für H_1 bzw. D_1 und He recht gut überein, denn für die Polarisierbarkeiten findet man ³¹

$$\alpha_{H_1} = (5,6 - 6,6) \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$$

$$\alpha_{He} = (1,96 - 2,16) \cdot 10^{-25} \text{ cm}^3$$

so daß gilt

$$\alpha_{H_1} / \alpha_{He} = 3,0 \pm 0,4$$

Damit zeigt sich also, daß auch bei der Streuung des chemisch aktiven atomaren Wasserstoffs an LiF-Oberflächen das Wechselwirkungspotential im wesentlichen durch Van der Waals - Kräfte bedingt ist.

Anhang

A I Bestimmung der Geschwindigkeitsverteilung in Wasserstoff- und Deuteriumatomstrahlen nach Durchlaufen eines 4-Pol-Magnetfeldes

Im Folgenden soll beschrieben werden, wie durch Beugung an LiF-Oberflächen die Geschwindigkeitsverteilung in thermischen Atomstrahlen leichter Gase bestimmt werden kann. Insbesondere wurde hier untersucht, wie sich die Geschwindigkeitsverteilung in Wasserstoff- und Deuteriumatomstrahlen ändert, wenn diese Strahlen ein stark inhomogenes magnetisches 4-Pol-Feld durchlaufen.

Wie schon bei der Beschreibung der in Fig. 1 dargestellten Apparatur erwähnt, durchläuft der Atomstrahl im zweiten Pumpraum einen 12 cm langen 4-Pol-Elektromagneten, zwischen dessen Polschuhspitzen ein stark inhomogenes Feld erzeugt werden kann. Einzelheiten über den Magneten sind in Ref. 18 gegeben. Die Abhängigkeit der Magnetfeldstärke vom Abstand von der Strahlachse ist in Fig. 22 für verschiedene Magnetstromstärken I_m darstellt.

Wie es für 4-Pol-Felder charakteristisch ist, nimmt die Feldstärke zwischen den Polspitzen ($r \leq 2,5$ mm) proportional zu r zu, d.h. es gilt

$$H = Cr \quad (65)$$

wobei C vom Erregungsstrom des Magneten abhängt. Auf das durchfliegende Atom wirkt demnach die Kraft

$$\underline{F} = - \text{grad} (- \underline{\mu} \cdot \underline{H}) = \mu_z \text{ grad } H \quad (66)$$

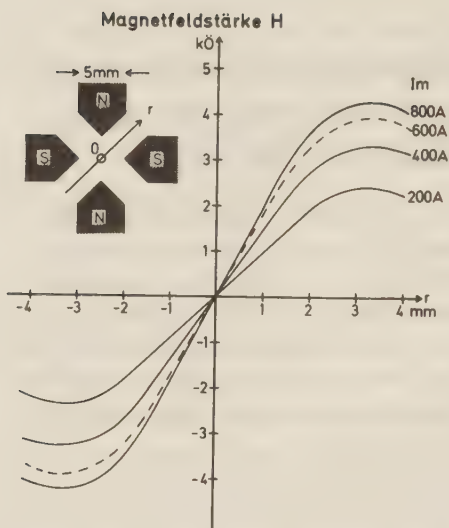


Fig. 22 Magnetfeldstärke zwischen den Spitzen eines 4-Pol-Elektromagneten bei verschiedenen Magnetströmen I_m .

Sie ist konstant im Bereich $r \leq 2,5$ mm und hat radiale Richtung.

$$\underline{F} = +\mu_z \cdot C \cdot \frac{r}{r} \quad (67)$$

Da in Magnetfeldern stärker als 500 Oe die Komponente des magnetischen Moments in Feldrichtung für H- und D-Atome jeweils die zwei Einstellungen $\mu_z = \pm \mu_B$ haben kann, wird eine Hälfte der Strahl-atome ($\mu_z = -\mu_B$) zur Strahlachse hin fokussiert und die andere Hälfte wird nach außen abgelenkt ($\mu_B = \text{Bohrsches Magneton}$). Auf das Target treffen deshalb nur Strahl-atome, die zur Stern-Gerlach-Komponente mit $\mu_z = -\mu_B$ gehören.

In dem Strahl, der nach der Ablenkung der Atome im Feld des 4-Pol-Magneten entsteht, wird auch die Geschwindigkeitsverteilung verändert sein, denn bei einem bestimmten Magnetstrom, d.h. einer bestimmten Ablenkkraft, werden nur Atome aus einem gewissen Teilbereich der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung so abgelenkt werden, daß sie durch die Streukammerblende treffen. Um die Geschwindigkeitsverteilung in diesem Strahl zu bestimmen, wurde der fokussierte Atomstrahl senkrecht auf die LiF (001) - Spaltfläche geschossen und die Winkelverteilung der Atome in der (1,0)-Beugungsordnung vermessen.

Bei senkrechtem Einfall ($\theta_i = 0$) gilt für die (1,0)-Beugungsordnung:

$$\sin \theta_{sc} = \sin \theta_i \pm \lambda/l = \pm \lambda/l \quad (68)$$

Das ergibt zusammen mit der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung im Strahl

$$\frac{dI}{dv} = \frac{2I_0}{v_0^4} v^3 \exp\left(-\frac{v^2}{v_0^2}\right) = N(v) \quad (26)$$

die Winkelverteilung der bei senkrechtem Einfall gebeugten Atome

$$\frac{dI}{d\theta_{sc}} = 2I_0 \frac{\lambda_0^4}{l^4} \frac{\cos \theta_{sc}}{\sin^5 \theta_{sc}} \exp\left(-\frac{\lambda_0^2}{l^2 \sin^2 \theta_{sc}}\right) = n(\theta_{sc}) \quad (69)$$

(Spezialfall der Gleichung (32)).

Die äquivalenten Verteilungen $N(v)$ und $n(\theta_{sc})$, die durch einen Maxwell'schen Strahl gegeben sind, werden im Folgenden als Normalverteilungen bezeichnet. Daß die Geschwindigkeitsverteilung im unfokussierten H_1 - wie auch D_1 - Strahl ($I_m = 0$) sehr gut durch diese Normalverteilungen beschrieben wird, ist in Abschnitt 5.1 in Fig. 7 dargestellt.

Die Geschwindigkeitsverteilungen in den bei verschiedenen Magnetströmen fokussierten Strahlen werden nun aus den Abweichungen der gemessenen Winkelverteilungen von der Normalverteilung $n(\theta_{sc})$ ermittelt.

Die (1,0)-Beugungsmaxima, die mit Magnetströmen zwischen 0 und 700 A aufgenommen wurden, sind in Fig. 23 wiedergegeben. Die linke Seite zeigt die mit atomarem Wasserstoff und die rechte Seite die mit atomarem Deuterium gemessenen Kurven.

Um diese gemessenen Winkelverteilungen $f(\theta_{sc})$ in Geschwindigkeitsverteilungen zu transformieren, werden sie als Produkt aus der Normalverteilung $n(\theta_{sc})$ und einer Korrekturfunktion $k(\theta_{sc})$ dargestellt. Die Intensität in dem Winkelbereich $\theta_{sc} \dots \theta_{sc} + d\theta_{sc}$ ist somit gegeben durch

$$dI = f(\theta_{sc})d\theta_{sc} = n(\theta_{sc}) \cdot k(\theta_{sc})d\theta_{sc} \quad (70)$$

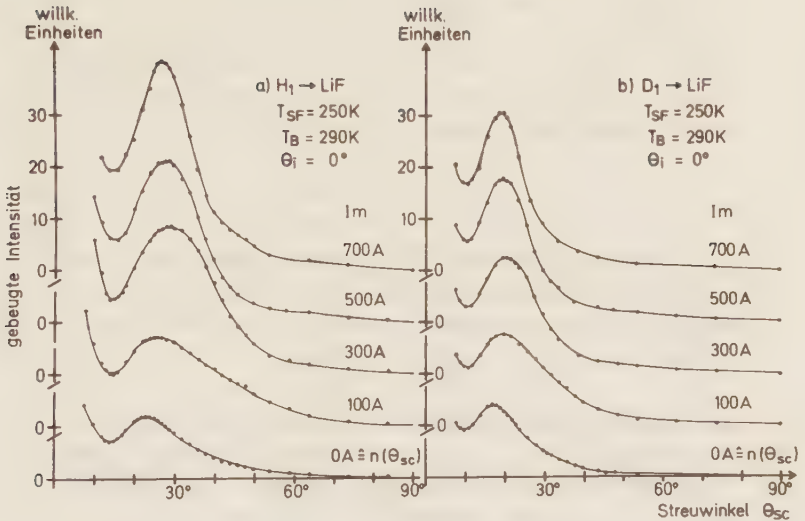


Fig. 23 (1,0)-Beugungsverteilungen aufgenommen bei verschiedenen 4-Pol-Magnetströmen I_m , links mit einem H_1 -Strahl, rechts mit einem D_1 -Strahl.

Als Zusammenhang von Beugungswinkel Θ_{sc} und Teilchengeschwindigkeit v erhält man mit Gleichung (68) und der de Broglie-Beziehung $\lambda = h/mv$ die Gleichung

$$\Theta_{\text{sc}} = \arcsin \frac{h}{mvl} = \frac{v_0}{v} \quad (71)$$

und daraus ergibt sich weiter

$$d\Theta_{\text{sc}} = -\frac{1}{\sqrt{1-(v_0/v)^2}} v_0 \frac{1}{v^2} dv \quad (72)$$

$v_0 = h/ml$ ist dabei die Geschwindigkeit, bei der der Beugungswinkel gerade 90° wird, d.h. die kleinste

noch beobachtbare Geschwindigkeit. Für Wasserstoff ist $v_{OH} = 1400 \text{ m/s}$ und für Deuterium ist $v_{OD} = 700 \text{ m/s}$.

Setzt man nun (71) und (72) in (70) ein, so erhält man für die Intensität im Geschwindigkeitsbereich $v \dots v + dv$ die Gleichung

$$dI = N(v) \cdot K(v) dv = F(v) dv \quad (73)$$

Die Geschwindigkeitsverteilung $F(v)$ setzt sich also auch wieder zusammen aus der Normalverteilung $N(v)$ und der Korrekturfunktion $K(v)$, die man durch Einsetzen von (71) in $k(\theta_{sc})$ erhält.

Für diese Transformation der Korrekturfunktion ist es notwendig, $k(\theta_{sc})$ als analytische Funktion darzustellen. Um das zu erreichen, werden die Meßpunkte $f_m(\theta_{sc})$ durch die zugehörigen Werte von $n(\theta_{sc})$ dividiert und die so erhaltenen Punkte

$$k_m(\theta_{sc}) = f_m(\theta_{sc}) / n(\theta_{sc}) \quad (74)$$

durch Kurven des folgenden Typs angepaßt:

$$k(\theta_{sc}) = 1 + A \exp\left(-\frac{(\theta_{sc} - \theta_{sc_0})^2}{a^2}\right) \quad (75)$$

In Fig. 24 sind die umgerechneten Meßpunkte $k_m(\theta_{sc})$ zusammen mit den angepaßten Kurven dargestellt. Es zeigt sich, daß die Punkte in dem Bereich großer Intensitäten recht gut wiedergegeben werden.

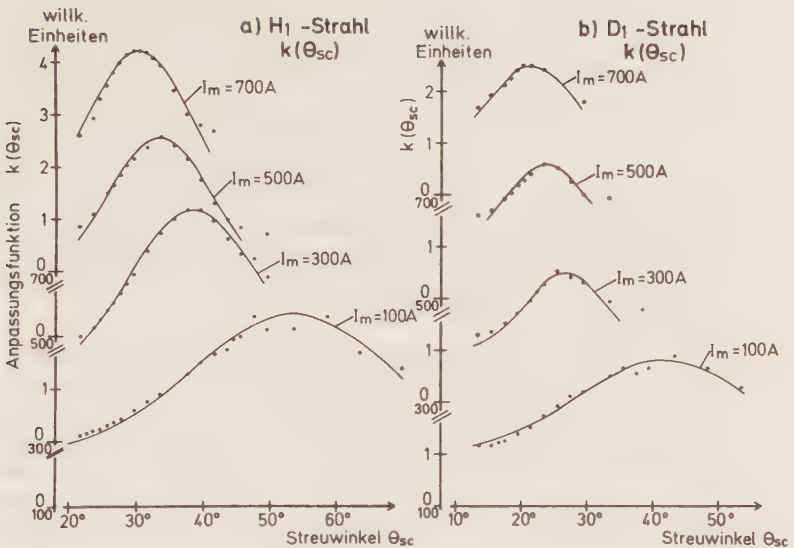


Fig. 24 Anpassung der umgerechneten Meßpunkte

$k_m(\theta_{sc})$ durch Kurven der Form

$$k(\theta_{sc}) = 1 + \exp \left[- (\theta_{sc} - \theta_{sc_0})^2 / a^2 \right]$$

Es wurde nicht versucht, auch die Punkte bei großen Beugungswinkeln anzupassen, da diese Punkte mit großen Fehlern behaftet sind. Sie werden nämlich erhalten durch Division von zwei kleinen Intensitäten, die selbst relativ große Fehler haben. Außerdem umfaßt der Beugungswinkelbereich von 45° bis 90° nur einen kleinen Geschwindigkeitsbereich und zwar 2000 m/s bis 1400 m/s bei Wasserstoff und 1000 m/s bis 700 m/s bei Deuterium.

Die Anpassung in Fig. 24 liefert für jeden Magnetstrom einen Satz von Parametern A , a und θ_{sc} , mit

dem dann die jeweilige Korrekturfunktion $K(v)$ für die Geschwindigkeitsverteilungen angegeben werden kann und zwar in der Form

$$K(v) = 1 + A \exp \left[- \frac{(\arcsin \frac{v_0}{v} - \theta_{sc_0})^2}{a^2} \right] \quad (76)$$

Fig. 25 zeigt nun die transformierten Korrekturfunktionen und darunter die mit $F(v)=N(v) \cdot K(v)$ berechneten Geschwindigkeitsverteilungen.

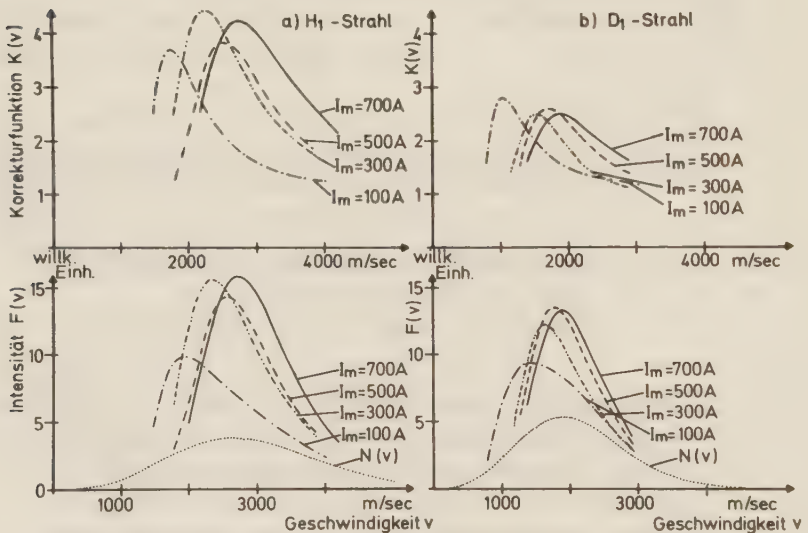


Fig. 25 oben: Korrekturfunktion $K(v)$, die die Abweichung von der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung $N(v)$ angibt;

unten: Geschwindigkeitsverteilung $F(v) = N(v) \cdot K(v)$ im H_1 - bzw. D_1 -Strahl bei verschiedenen 4-Pol-Magnetströmen I_m .

Man sieht im linken Teil von Fig. 25, daß mit Hilfe des 4-Pol-Magneten ein Wasserstoffatomstrahl mit relativ schmaler Geschwindigkeitsverteilung ($\Delta v_{1/2}/v_{\max} \approx 0,5$) erzeugt werden kann, wobei das Verteilungsmaximum, d.h. die häufigste Geschwindigkeit im Strahl durch den Magnetstrom gewählt werden kann. Fig. 25a zeigt weiter, daß die Intensität im Maximum dieser Verteilungen etwa um den Faktor 4 größer ist, als die Intensität in dem Maxwellschen Strahl ($N(v)$) bei der entsprechenden Geschwindigkeit.

Die eben erwähnten Eigenschaften lassen erkennen, daß ein 4-Pol-Magnet in einer Wasserstoffatomstrahl-apparatur mit Schlitzscheibengeschwindigkeitsselektor größere Vorteile mit sich bringen kann, denn

- 1) kann er als Vorselektor dienen, der das Erscheinen von Geschwindigkeitsseitenbändern nach dem Scheibenselektor verhindert,

und 2) erhöht er die Intensität und zwar um den Faktor 4 in der Umgebung der durch den Magnetstrom vorgewählten häufigsten Geschwindigkeit. Das wäre nur dann kein Vorteil, wenn sich durch Herauslassen des 12 cm langen 4-Pol-Magneten der Strahlweg S von der Entladungsrohröffnung bis zum Target um mehr als die Hälfte verringern würde, denn die Intensität im umfokussierten Strahl nimmt proportional zu S^{-2} ab.

Als weiterer Vorteil sollte noch erwähnt werden, daß der fokussierte Atomstrahl unmittelbar nach dem 4-Pol-Magneten, wenn er den Scheibenselektor durchläuft, einen sehr kleinen Durchmesser hat ($\phi \approx 1 \text{ mm}$)¹⁹.

Im Falle des Deuteriumatomstrahls sind die Vorteile nicht ganz so groß, aber der Intensitätsgewinn im Verteilungsmaximum ist auch hier ein Faktor 2,5 und die relative Breite der Geschwindigkeitsverteilungen liegt etwa bei $\Delta v_{1/2}/v_{\max} = 0,65$.

A II Streuung eines Wasserstoffatomstrahls an Glimmerspaltflächen

A II.1. Messungen bei 10^{-6} Torr Streukammerdruck

Zur Klärung der Frage, ob bei der Streuung eines Wasserstoffatomstrahls an Oberflächen die Empfindlichkeit des ZnO-Detektors ausreicht, um mit guter Auflösung die Winkelverteilung der gestreuten Atome messen zu können und ob dabei der Wasserstoffuntergrund klein genug gehalten werden kann, wurden erste Messungen in einer einfacheren Streukammer bei einem Druck $p_{SK} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ Torr durchgeführt. Die Streugeometrie, die Eigenschaften des Atomstrahls und die Winkelauflösung des Detektors waren etwa die gleichen wie in der in Kapitel 2 beschriebenen endgültigen Streukammer.

Als Streufläche für diese ersten Messungen wurde eine Glimmerspaltfläche verwendet, da dies die am einfachsten herstellbare glatte Kristalloberfläche ist. Es wurden dazu $10 \times 10 \text{ mm}^2$ große Glimmerblättchen kurz vor Inbetriebnahme des Vakuumsystems gespalten und in den Streuflächenhalter eingebaut. Bei diesen ersten Messungen wurde zunächst nicht auf die Orientierung der Kristallachsen geachtet.

Blieben die Glimmerspaltflächen nach dem Einbau auf Zimmertemperatur, so wurde nur diffuse Streuung beobachtet. Die in der Einfallsebene gemessenen Winkelverteilungen waren symmetrisch zum Lot auf die Oberfläche und konnten gut durch

cos-Verteilungen angenähert werden und zwar für alle Einfallswinkel von 10° bis 80° . Ein Beispiel dafür gibt Fig. 27a.

Erst wenn die Streufläche 1 bis 2 Stunden bei 570K ausgeheizt wurde, überlagerte sich der cos-Verteilung eine breite Verteilung in Vorwärtsrichtung ($0 < \theta_{sc} < +90^\circ$), auf der in Spiegelrichtung ($\theta_{sc} = \theta_i$) eine scharfe Intensitätsspitze saß (siehe Fig. 27b).

Nach dem Abschalten der Streuflächenheizung verschwanden diese Abweichungen von der cos-Verteilung schnell wieder. In Fig. 26 ist dargestellt, wie die gespiegelte Intensität und die Oberflächentemperatur nach dem Abschalten der Heizung abnahmen.

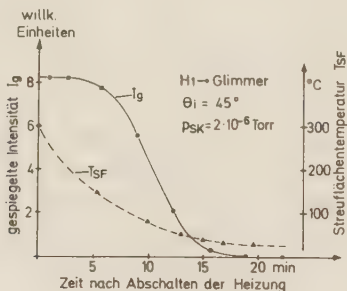


Fig. 26 Streuung von atomarem Wasserstoff an Glimmer bei einem Streukammerdruck $p_{SK} = 2 \cdot 10^{-6}$ Torr; Abnahme der gespiegelten Intensität I_g und der Streuflächentemperatur T_{SF} nach dem Abschalten der Streuflächenheizung.

Bildet man nun die Differenz der Winkelverteilungen, die bei einem bestimmten Einfallswinkel mit Heizung ($T_{SF} = 570K$) bzw. ohne Heizung ($T_{SF} = 300K$) gemessen wurden, so hebt sich in Rückwärtsrichtung der diffus gestreute Anteil gerade weg und nur die in Vorwärtsrichtung gestreuten Anteile bleiben übrig. Als Beispiel zeigt dazu Fig. 27 für den Einfallswinkel $\theta_i = 45^\circ$ die Winkelverteilung ohne Heizung, die Verteilung mit Heizung und die Differenz zwischen diesen beiden Verteilungen.

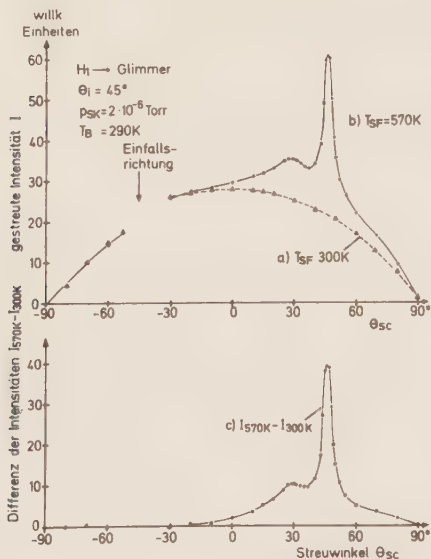


Fig. 27 Winkelverteilungen gemessen bei der Streuung von H_1 an Glimmer bei einem Einfallswinkel $\theta_i = 45^\circ$ und einem Streukammerdruck $p_{SK} = 2 \cdot 10^{-6}$ Torr
a) Streuflächentemperatur $T_{SF} = 300K$
b) Streuflächentemperatur $T_{SF} = 570K$
c) Differenz der Winkelverteilungen zu $T_{SF} = 300K$ und $T_{SF} = 570K$.

Bei $T_{SF} = 570K$ setzt sich die Winkelverteilung der gestreuten H-Atome also aus drei Anteilen zusammen:

- a) Einem überwiegenden Anteil von etwa 90 % der einfallenden Intensität I_0 , der durch Atome zustande kommt, die entweder längere Zeit auf der Oberfläche verweilen und schließlich wieder diffus von der Oberfläche abgedampft werden, oder die an völlig regellos an die Oberfläche angelagerten Verunreinigungen (verschiedener Art und verschiedener Höhe) in Form einer cos-Verteilung gestreut werden.
- b) Einer breiten Verteilung in Vorwärtsrichtung, die durch Beugung und inelastische Stöße der H-Atome an dem Oberflächengitter erzeugt wird und nur wenige % von I_0 enthält.
- c) Einem schmalen Strahl in Spiegelrichtung ($\theta_{sc} = \theta_i$), der die Breite des einfallenden Strahls besitzt. Die Intensität in diesem gespiegelten Strahl hängt stark vom Einfallswinkel ab. Sie nimmt zunächst bis $\theta_i = 50^\circ$ zu und erreicht hier ein Maximum von etwa 2 % der einfallenden Intensität, fällt dann bis 60° steil ab und ist bei $\theta_i = 80^\circ$ gleich Null (siehe Fig. 29, Kurve I).

A II.2. Messungen in der endgültigen Streukammer bei

$$p_{SK} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$$

In der vorne beschriebenen Streukammer (Fig. 1) wurden zunächst auch noch Messungen an Glimmer durchgeführt, vor allem um die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Einfallswinkel noch-

einmal genauer zu untersuchen. Die Oberflächentemperatur wurde dabei wieder auf $T_{SF} = 570K$ eingestellt.

Als erstes zeigte sich, daß durch das verbesserte Vakuum die Streufläche reiner gehalten werden konnte, denn bei $T_{SF} = 570K$ hatte sich der diffus gestreute Anteil etwas verringert und die Intensität in Spiegelrichtung hatte etwa um den Faktor 2 zugenommen.

Bevor die weiteren Meßergebnisse besprochen werden, soll kurz die kristallographische Struktur einer Glimmerspaltfläche besprochen werden.

Glimmer ist ein Blatt-Silikat, in dem die einzelnen Blätter durch Monolagen von Kaliumionen zusammengehalten werden. Das Abspalten von Glimmerschichten findet immer entlang dieser Kaliumlagen statt. Nach K. Müller und C.C. Chang³³ haben die obersten drei Lagen einer Glimmerspaltfläche die in Fig. 28 dargestellte Struktur.

Wie Müller und Chang³⁴⁻³⁶ mit Hilfe der Beugung langsamer Elektronen zeigten, ist das Oberflächenbeugungsgitter der Spaltfläche durch das hexagonale Gitter der Kaliumplätze gegeben. Dabei kann angenommen werden, daß diese Kaliumplätze nach der Spaltung zur Hälfte besetzt sind, wobei die positiven Kaliumionen mit den eine positive Ladung zuwenig tragenden Al^{3+} -Ionen in der 3. Schicht Dipole bilden und so die elektrische Neutralität der Oberfläche herstellen. Müller und Chang konnten jedoch keine regelmäßige Verteilung der Al^{3+} - bzw. K^{+} -Ionen auf die möglichen Gitterplätze feststellen.

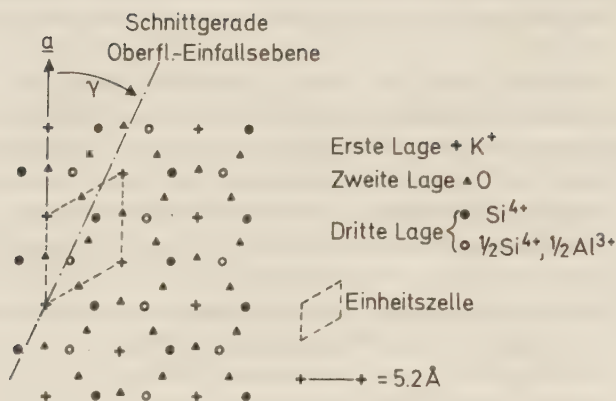


Fig. 28 Kristallstruktur der obersten drei Lagen einer Glimmerspaltfläche.

Die Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Einfallswinkel wurde nun bei zwei verschiedenen Orientierungen der Kristallachsen relativ zur Einfallsebene untersucht. Die Richtung der Kristallachsen wurde dazu mit Hilfe von Schlagfiguren bestimmt ³⁷.

Das Ergebnis dieser Messungen ist in Fig. 29 dargestellt. Im Fall der Kurve II war $\gamma = 0$, d.h. die in Fig. 28 mit a bezeichnete Richtung lag in der Einfallsebene und im Fall der Kurve III war die Streufläche um 30° um die Streuflächen-normale gedreht.

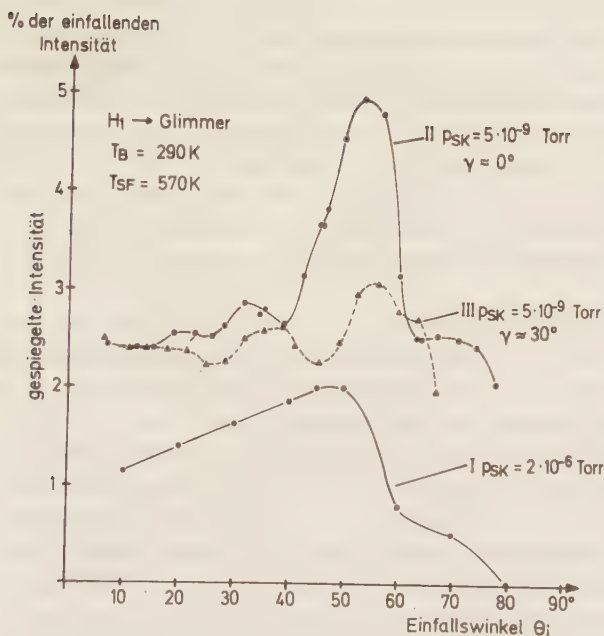


Fig. 29 Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Einfallswinkel bei der Streuung von H_1 an Glimmerspaltflächen.
 Kurve I gemessen in der einfachen Streukammer bei einem Druck von $2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$
 Kurve II und III gemessen in der endgültigen Streukammer bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-9} \text{ Torr}$, bei verschiedener Orientierung der Kristallachsen.

Die Kurven zeigen im Vergleich zu den an LiF gefundenen Kurven (Fig. 10) eine recht komplizierte Struktur. Die Kurve II entspricht in der Orientierung ungefähr der bei 10^{-6} Torr aufgenommenen

Kurve I . Man findet in beiden Fällen einen Anstieg der gespiegelten Intensität bis über $\theta_i = 50^\circ$ und dann einen steilen Abfall, der in Kurve II zu einem Minimum bei etwa 63° führt. In der bei $5 \cdot 10^{-9}$ Torr aufgenommenen Kurve II ist diesem Verlauf noch zusätzlich eine Welligkeit überlagert. Eine ähnliche Welligkeit tritt auch auf, wenn die Streufläche um 30° gedreht ist (Kurve III), allerdings haben hier die Maxima und Minima andere Abstände als in Kurve II.

Eine befriedigende Erklärung für diese beobachteten Strukturen in der Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Einfallswinkel kann hier noch nicht gegeben werden. Bei dem steilen Abfall bei $\theta_i = 60^\circ$ könnte man zunächst annehmen, daß er durch einen oder mehrere Übergänge in gebundene Oberflächenzustände zustande kommt, wie sie bei der Streuung an LiF beobachtet wurden, denn der Grenzwinkel ab dem solche Übergänge möglich sind, liegt je nach Gitterorientierung bei $\theta_i = 50^\circ$ oder bei noch kleineren Einfallswinkeln. Es zeigte sich aber, daß dieses Minimum bei Streuwinkeln θ_{sc} zwischen 62° und 63° nicht nur in der gespiegelten Intensität auftritt, sondern auch in der breiten Verteilung, die den gespiegelten Strahl umgibt.

Fig. 30 zeigt dazu bei verschiedenen Einfallswinkeln aufgenommene Winkelverteilungen, bei denen auch die Richtung $\underline{a}$ in der Einfallsebene lag ($\chi = 0$). In diesen Kurven ist der diffuse $\cos$ -Untergrund schon abgezogen. Bei $\chi = 30^\circ$ wurden in der breiten Verteilung, die den gespiegelten Strahl umgibt, innerhalb der Meßgenauigkeit keine Minima gefunden. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß hier an der

Glimmroberfläche eine ausgezeichnete Richtung existiert, in der verhältnismäßig wenige Atome von der Oberfläche abgegeben werden. Welcher Mechanismus zu dieser Erscheinung führt, kann jedoch nicht angegeben werden.

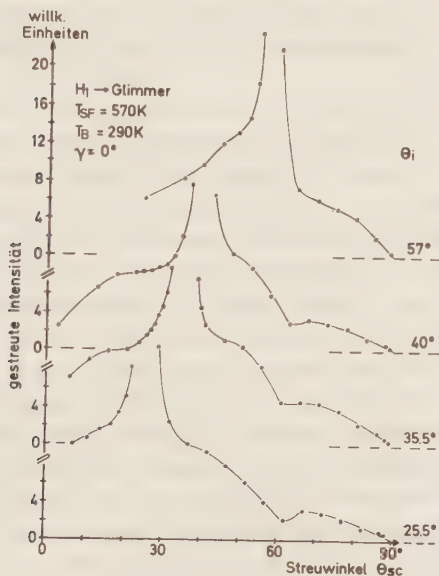


Fig. 30 Streuung von atomarem Wasserstoff an Glimmer; Winkelverteilungen gemessen in der Umgebung des gespiegelten Strahls bei verschiedenen Einfallswinkeln θ_i .

Schwer zu verstehen ist auch die Welligkeit in der Abhängigkeit der gespiegelten Intensität vom Einfallswinkel. Ein Grund könnte sein, daß Interferenzen zwischen Strahlen vorkommen, die an zwei verschiedenen Schichten reflektiert werden, welche den senkrechten Abstand d voneinander haben.

In diesem Fall treten Maxima in der Intensität des gespiegelten Strahls auf, wenn die Braggbedingung

$$\cos \theta_i = \frac{n \lambda_h}{2d} \quad \text{mit } n = 1, 2, 3, \dots \quad (77)$$

erfüllt ist. Aus dem Abstand der beobachteten Maxima ergeben sich jedoch für Kurve II und für Kurve III zwei verschiedene Werte für d , nämlich etwa $5 \text{ \AA}$ bzw. $3 \text{ \AA}$.

Schichten mit etwa $3 \text{ \AA}$ Höhenunterschied ließen sich erklären, denn auf der Oberfläche können nach Müller³⁶ Bereiche, in denen die Kaliumplätze besetzt sind, neben Bereichen, in denen die Kaliumplätze unbesetzt sind, bestehen. Innerhalb des Kohärenzbereichs, der etwa 2500 Kaliumplätze umfaßt (siehe unten), kann der einfallende Strahl auf mehrere solcher Bereiche unterschiedlicher Höhe treffen. Die an diesen verschiedenen hohen Bereichen reflektierten Teilstrahlen führen dann zu den Interferenzerscheinungen im gespiegelten Strahl. Der Durchmesser der Kaliumionen von etwa $2,7 \text{ \AA}$ entspricht auch ungefähr dem erforderlichen Höhenunterschied. In diesem Bild ist es allerdings schwer zu erklären, wie der größere Schichtabstand von $5 \text{ \AA}$ zustande kommt, wenn man die Streufläche um 30° in die Stellung der Kurve II dreht.

Die Längenausdehnung Δx des Kohärenzbereichs auf der Oberfläche wurde nach folgender von Weinberg und Merrill³⁸ gegebenen Formel bestimmt

$$\Delta x = \frac{\lambda}{2[1 + (\Delta E / 2E)]} \cdot \frac{S}{R} \quad (78)$$

Mit $\lambda = \lambda_h = 1,15 \text{ \AA}$

S = Abstand Strahlquelle - Streufläche = 50 cm

R = Radius der Strahlquelle = 0,75 mm

und $\frac{\Delta E}{E} \approx 1$ als Energieunschärfe des Strahls mit Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung

erhält man $\Delta x = 250 \text{ \AA}$. Bei einer Gitterkonstanten von $5,2 \text{ \AA}$ liegen in dem Kohärenzbereich $(\Delta x)^2$, also etwa 50×50 Kaliumplätze.

Wegen der schwer erklärbaren Erscheinungen an dem relativ komplizierten Glimmeroberflächengitter wurden weitere Untersuchungen zunächst zurückgestellt und die vorne beschriebene Streuung von atomarem Wasserstoff an der einfacheren LiF-Oberfläche genau untersucht. Zur Klärung all der offenen Fragen bei der Streuung von H_1 an Glimmer sollten weitere Messungen beitragen, in denen ein mit Hilfe eines Geschwindigkeitselektors erzeugter Strahl einheitlicher Geschwindigkeit an kälteren Glimmeroberflächen gestreut wird, denn dabei sollten Beugungs- und Interferenzeffekte und auch eventuelle Übergänge in gebundene Oberflächenzustände viel deutlicher in Erscheinung treten.

Herrn Prof. Dr. R. Fleischmann und Herrn Prof.
Dr. J. Christiansen danke ich für die Überlassung
dieser Arbeit und das fördernde Interesse an ihrem
Fortgang. Danken möchte ich auch Herrn Prof.
Dr. G. Clausnitzer für die Anregung zu dieser Arbeit.

Besonders zu Dank verpflichtet bin ich Herrn
Dr. H. Wilsch, dem Leiter unserer Gruppe, für viele
fördernde Diskussionen und auch Herrn Dipl. Phys.
H. Nahr und Herrn H. Frank für ihre Hilfsbereitschaft
bei den Messungen an der Atomstrahlapparatur.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für
finanzielle Unterstützung beim Aufbau der Apparatur.

Literaturverzeichnis

- 1 O. Stern, Die Naturwissenschaften 17, 391 (1929)
- 2 I. Estermann und O. Stern, Z.Physik 61, 95 (1930)
- 3 I. Estermann, R. Frisch und O. Stern, Z.Physik 73, 348 (1931)
- 4 R. Frisch und O. Stern, Z.Physik 84, 430 (1933)
- 5 R. Frisch, Z.Physik 84, 443 (1933)
- 6 J.E. Lennard-Jones and A.F. Devonshire, Nature 137, 1069 (1936)
- 7 A.F. Devonshire, Proc.Roy.Soc. (London) A 156, 37 (1936)
- 8 J.E. Lennard-Jones and A.F. Devonshire, Proc.Roy.Soc. (London) A 158, 253 (1937)
- 9 A. Tsuchida, Surface Sci. 14, 375 (1969)
- 10 N. Cabrera, V. Celli, F.O. Goodman and R. Manson Surface Sci. 19, 67 (1970)
- 11 F.O. Goodman, Surface Sci. 19, 93 (1970)
- 12 D.R. O'Keefe, R.L. Palmer, H. Saltsburg and J.N. Smith, Jr., J. Chem. Phys. 49, 5194 (1968)
- 13 D.R. O'Keefe, J.N. Smith, Jr., R.L. Palmer and H. Saltsburg, J. Chem. Phys. 52, 4447 (1970)
- 14 D.R. O'Keefe, J.N. Smith, Jr., R.L. Palmer and H. Saltsburg, Surface Sci. 20, 27 (1970)
- 15 T.H. Johnson, Phys. Rev. 35, 650 (1930)
- 16 T.H. Johnson, Phys. Rev. 37, 847 (1931)
- 17 K. Haberrecke, E. Mollwo, H. Schreiber, H. Hoinkea, H. Nahr, P. Lindner and H. Wilsch, Nucl. Instr. Meth. 57, 22 (1967)
- 18 H. Wilsch, Diplomarbeit Erlangen 1962, unveröffentlicht

- 19 H. Hoinkes, Diplomarbeit, Erlangen 1966, unveröffentlicht
- 20 H. Nahr, Diplomarbeit, Erlangen 1966, unveröffentlicht
- 21 H. Nahr, H. Hoinkes and H. Wilsch, J. Chem. Phys. 54, 3022 (1971)
- 22 H. Nahr, Dissertation, Erlangen 1972
- 23 W. Bayh und H. Pflug, Z. Angew. Phys. 25, 358 (1968)
- 24 J.C. Crews, J. Chem. Phys. 37, 2004 (1962)
- 25 W.C. Price, W.F. Sherman and G.R. Wilkinson, Proc. Roy. Soc. (London) A 247, 467 (1958)
- 26 H. Wilsch, J. Chem. Phys. 56, 1412 (1972)
- 27 W.H. Weinberg and R.P. Merrill, Phys. Rev. Letters 25, 1198 (1970)
- 28 B.R. Williams, J. Chem. Phys. 55, 3220 (1971)
- 29 J.L. Beeby, J. Phys. C: Solid St. Phys. 4, 359 (1971)
- 30 H. Hoinkes, H. Nahr und H. Wilsch, Veröffentlichung in Vorbereitung
- 31 Landolt-Börnstein, 6th edition, 1st volume part 1, Springer Berlin - Göttingen - Heidelberg 1950
- 32 W.E. Addison, Structural Principles in Inorganic Compounds, Longmans, Green and Co Ltd, London
- 33 K. Müller and C.C. Chang, Surface Sci. 8 455 (1968)
- 34 K. Müller, Z. Naturforschung 20a, 153 (1965)
- 35 K. Müller, Z. Physik 195, 105 (1966)
- 36 K. Müller and C.C. Chang, Surface Sci. 14, 39 (1969)
- 37 G. Tschermak und F. Becke, Lehrbuch der Mineralogie, Wien 1915
- 38 W.H. Weinberg and R.P. Merrill, J. Chem. Phys. 56, 2893 (1972)

Lebenslauf

Herwig H o i n k e s

geb. am: 29. 3. 1940
in Bielitz/Oberschlesien
Eltern: Textil-Ingenieur Karl Hoinkes und Ehefrau
Clotilde Hoinkes, geb. Opravil
Familienstand: verheiratet mit Hanna Hoinkes, geb. Leitelt
Schulen: 1946 - 1950 Volksschule in Haunkenzell/
Lkr. Bogen
1950 - 1959 Ludwig-Oberrealschule
Straubing
Studium: 1959 - 1966 Studium der Physik an der
Universität Erlangen-Nürnberg
Prüfungen: 19. 11. 1962 Diplom-Vorprüfung in Physik
2. 12. 1966 Diplom-Hauptprüfung in Physik
Stellungen: 1967 - 1970 wissenschaftliche Hilfskraft
1970 - 1972 Verwalter der Dienstgeschäfte
eines wissenschaftlichen
Assistenten am Physikalischen
Institut I der Universität
Erlangen-Nürnberg

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hegl, 8520 Erlangen Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990